



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Procesy przekazywania energii wzbudzenia w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców

Author: Agnieszka Kos

Citation style: Kos Agnieszka. (2017). Procesy przekazywania energii wzbudzenia w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Instytut Chemii
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Uniwersytet Śląski

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Procesy przekazywania energii wzbudzenia
w szklach ołowiowo-boranowych
podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców*

Agnieszka Kos

Promotor: dr hab. inż. Joanna Pisarska, prof. UŚ

Katowice 2017

*Składam serdeczne podziękowania za opiekę naukową,
wszelką okazaną pomoc oraz cenne wskazówki
udzielone mi podczas wykonywania badań
i pisania niniejszej rozprawy doktorskiej:*

Pani dr hab. inż. Joannie Pisarskiej, prof. UŚ

*Szczególne podziękowania za okazaną mi koleżeńską pomoc podczas
wykonywania badań do niniejszej rozprawy doktorskiej składam:*

***Pani dr Lidii Żur
i Pani dr Marcie Softys***

*Dziękuję również pozostałym Pracownikom
Zakładu Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy
oraz Zakładu Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej
Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego*

Szczególne Podziękowania składam:

*Moim Kochanym Rodzicom
i bliskim mojemu sercu Osobom*

*za cierpliwość, wyrozumiałość
i nieustanne wsparcie w chwilach zwątpienia*

Autorka otrzymała Stypendium w ramach projektu „UPGOW – Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt

Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy

współfinansowany przez

Unię Europejską

w ramach

Europejskiego Funduszu Społecznego

Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice, <http://www.us.edu.pl>

SPIS TREŚCI

I. WPROWADZENIE	6
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH	8
Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych	8
Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych	25
<i>Rozdział 2.1. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami lantanowców</i>	<i>28</i>
Podrozdział 2.1.1. Europ	28
Podrozdział 2.1.2. Holm	39
Podrozdział 2.1.3. Neodym	43
Podrozdział 2.1.4. Prazeodym	47
Podrozdział 2.1.5. Tul	52
Podrozdział 2.1.6. Erb	55
<i>Rozdział 2.2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców</i>	<i>61</i>
III. CEL I ZAKRES PRACY	65
IV. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA	66
Rozdział 1. Synteza szkieł ołowiowo-boranowych	66
Rozdział 2. Metody badań szkieł ołowiowo-boranowych	69
Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych	70
<i>Rozdział 3.1. Yb^{3+}/Tm^{3+}</i>	<i>70</i>
<i>Rozdział 3.2. Dy^{3+}/Tb^{3+}</i>	<i>82</i>
<i>Rozdział 3.3. Tb^{3+}/Ln^{3+} ($Ln = Eu, Sm$)</i>	<i>93</i>
V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	110
VI. WYKAZ LITERATURY	111
VII. WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC	117
VIII. WYKAZ KOMUNIKATÓW KONFERENCYJNYCH	119

I. WPROWADZENIE

I. WPROWADZENIE

Klasyczne szkła boranowe aktywowane jonami ziem rzadkich znane są od kilkudziesięciu lat i były szczegółowo badane przez Prof. Renatę Reisfeld [1, 2]. Tlenek boru B_2O_3 jako jeden z najważniejszych tlenków szkłotwórczych ma istotne znaczenie z punktu widzenia fizyki i chemii szkła, tworząc z innymi tlenkami bardzo wiele interesujących układów amorficznych. Należą do nich między innymi szkła ołowiowo-boranowe, a badania nad nimi zostały zapoczątkowane prawie trzydzieści lat temu [3-5]. Tlenek ołowiu jako jeden z nielicznych tlenków może pełnić rolę zarówno czynnika szkłotwórczego jak i modyfikatora w zależności od jego stężenia w składzie szkła. Szkła na bazie tlenku ołowiu i tlenku boru są interesującym obiektem badań lokalnej struktury, ze względu na dużą różnorodność grup boranowych uczestniczących w tym układzie. Struktura bliskiego zasięgu tych układów oraz właściwości fizykochemiczne i optyczne ściśle zależą od stosunku PbO/B_2O_3 w składzie szkła [6]. Stąd między innymi zainteresowanie szklami boranowymi zawierającymi tlenki i/lub halogenki ołowiu. Wprowadzenie tlenków i/lub fluorków metali ciężkich do konwencjonalnych szkieł boranowych poprawia parametry radiacyjne jonów ziem rzadkich. Wydajność kwantowa poziomów wzbudzonych jonów ziem rzadkich wzrasta z dodaniem tlenku i/lub fluorku ołowiu do matrycy boranowej. Z drugiej strony zwiększenie stężenia B_2O_3 w składzie wielu szkieł, między innymi fluoro-fosforanowych negatywnie wpływa na właściwości optyczne, obniżając niektóre ważne parametry radiacyjne (czas życia, wydajność kwantowa) jonów ziem rzadkich [7]. Z tego punktu widzenia szkła domieszkowane lantanowcami, zawierające relatywnie małe stężenie B_2O_3 oraz duże stężenia PbO i/lub PbF_2 są niezwykle interesujące ze względu na potencjalne zastosowania w optyce jako źródła laserowe, wzmacniacze optyczne lub przetworniki promieniowania podczerwonego na emisję światła widzialnego.

Wieloskładnikowe szkła ołowiowo-boranowe aktywowane jonami ziem rzadkich należą do szerokiej grupy materiałów optycznych opartych na pierwiastkach metali ciężkich. Zyskały szczególną popularność w ostatnich latach jako układy emitujące światło w zakresie zarówno widzialnym jak i w podczerwieni oraz jako ośrodki laserujące i konwertujące promieniowanie światła podczerwonego na widzialne, mające potencjalne zastosowanie w optoelektronice. Materiały na bazie tlenku ołowiu i tlenku boru są także interesującym obiektem badań strukturalnych, ze względu na dużą

I. WPROWADZENIE

różnorodność grup boranowych, jak wspomniano wcześniej, a ich struktura bliskiego zasięgu oraz właściwości fizykochemiczne i optyczne ściśle zależą od stosunku $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ w składzie szkła.

Tematyka niniejszej pracy doktorskiej jest związana z otrzymywaniem nowych wieloskładnikowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych podwójnie wybranymi jonami lantanowców oraz zbadaniem procesów przekazywania energii wzbudzenia między domieszkami optycznie aktywnymi w tych materiałach. Analiza procesów transferu energii dotyczy następujących układów aktywowanych podwójnie jonami lantanowców: $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ oraz $\text{Tb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$).

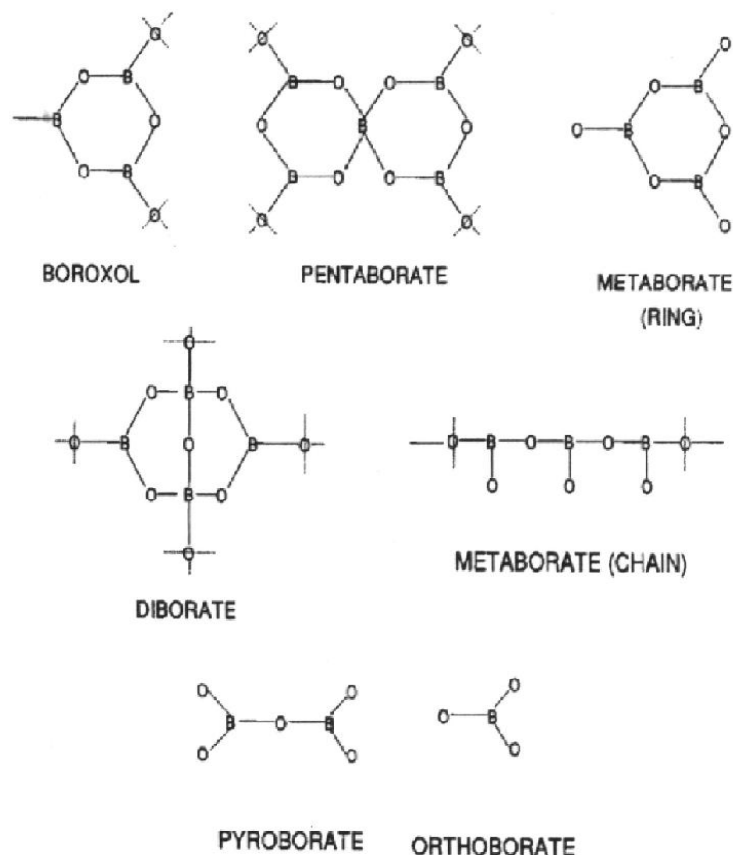
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

W przeciwieństwie do materiałów krystalicznych szkła wykazują jedynie uporządkowanie bliskiego i średniego zasięgu. W przypadku szkieł ołowiowo-boranowych stosunkowo duża ilość i różnorodność występowania grup boranowych sprzyja badaniom struktury bliskiego zasięgu i ma ogromny wpływ na najbliższe otoczenie domieszki optycznie aktywnej (jony ziem rzadkich). Na **Rysunku 1** przedstawiono różne rodzaje grup boranowych, które mogą tworzyć się w układach zawierających B_2O_3 . Możliwe jest występowanie 6-członowego pierścienia boranowego, układów zawierających dwa lub pięć atomów boru oraz grup boranowych typu orto-, pyro- i liniowych lub pierścieniowych typu meta-, zawierających atomy tlenu [6]. Badania przeprowadzone przy pomocy spektroskopii Ramana i w podczerwieni wspomagane dyfrakcją rentgenowską, potwierdziły występowanie szeregu grup boranowych w szkło ołowiowo-boranowym, a ich ilość i rodzaj ściśle zależy od stosunku PbO/B_2O_3 [6].

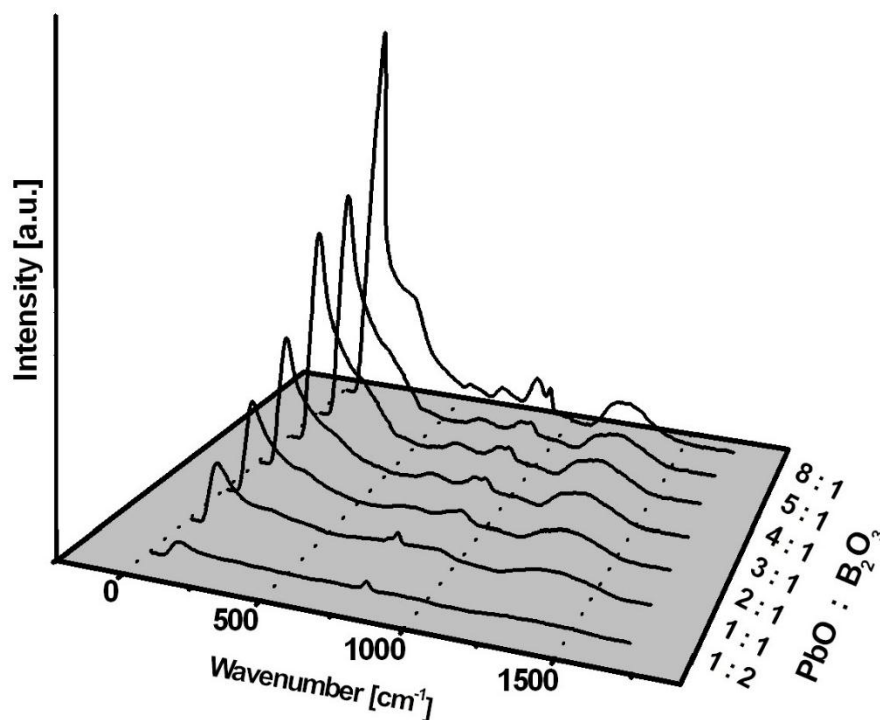


Rys. 1. Rodzaje grup boranowych [6].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

Rysunek 2 przedstawia widma Ramana zarejestrowane dla szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Eu^{3+} , w których stosunek PbO do B_2O_3 zmienia się od 1:2 do 8:1 [6].



Rys. 2. Widma Ramana szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Eu^{3+} w funkcji $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ [6].

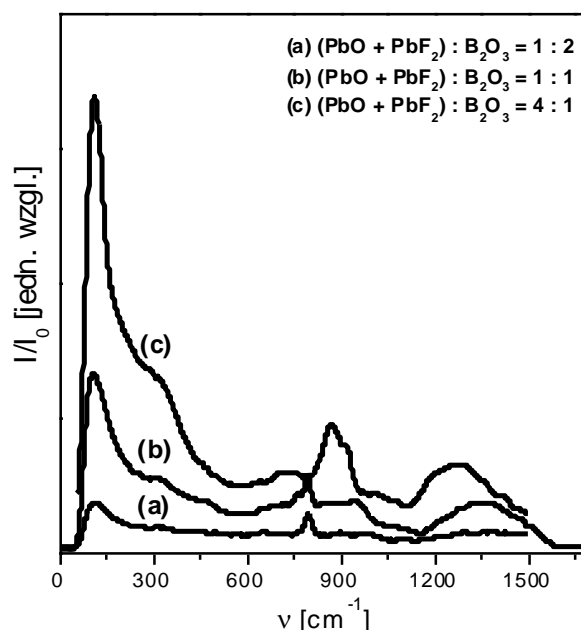
Ze wzrostem ilości ołowiu w składzie szkła wzrasta intensywność pasma przy około 115 cm^{-1} oraz pojawia się pasmo widoczne jako przewężenie przy około 330 cm^{-1} . Pierwsze z nich, znane jako „pasma bozonowe” (*ang.* Boson peak), przypisuje się drganiom połączonego układu $\text{BO}_3\text{--PbO}_4$. Drugie zaś odpowiada symetrycznym drganiom rozciągającym Pb--O w konfiguracji piramidy PbO_4 . Obserwowane pasma w zakresie $550\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom pochodzącym od grup boranowych. Dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:2$ widoczne jest pasmo przy około 805 cm^{-1} , odpowiedzialne za symetryczne drganie (i jego deformację) 6-członowego pierścienia boranowego (charakterystyczne dla grupy BO_3). Intensywność tego pasma maleje dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$ i stopniowo zanika ($\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 2:1$) w przypadku obecności większej ilości ołowiu w składzie szkła. Pasma to jest już niewidoczne dla układów, w których stosunek $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$ przekracza wartość 2:1. Dalszy wzrost stężenia PbO w badanym układzie powoduje pojawienie się szeregu następnych pasm na widmie

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

w zakresie $550 - 950 \text{ cm}^{-1}$ i $1200 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Pasma te są zlokalizowane przy $576, 620, 715, 880, 920, 930$ i 1280 cm^{-1} , które odpowiadają drganiom wibracyjnym poszczególnych grup boranowych. Najpierw pojawiają się pasma odpowiedzialne za drgania grupy zawierającej pięć atomów boru i są widoczne aż do układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ [6].

Dla próbek, w których stosunek $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 > 4:1$ stwierdza się obecność pasm charakteryzujących drgania układów z dwoma atomami boru i grup boranowych typu meta, zawierających niezwiązane atomy tlenu. Pasma te są szczególnie dobrze widoczne dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 8:1$. Opisane powyżej zmiany struktury bliskiego zasięgu potwierdzają badania spektroskopii Ramana, przeprowadzone dla próbek domieszkowanych jonami Er^{3+} , w których tlenek ołowiu został częściowo lub całkowicie zastąpiony przez fluorek ołowiu PbF_2 . **Rysunek 3** przedstawia widma Ramana zarejestrowane dla szkieł tlenkowo-fluorkowych, w których stosunek całkowitej ilości ołowiu (PbF_2 i/lub PbO) do tlenku boru wynosi $1:2, 1:1$ i $4:1$. W wyniku zmiany stosunku $(\text{PbO}+\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3$ z $1:1$ do $4:1$ następuje konwersja 6-członowego pierścienia boranowego charakterystycznego dla grupy BO_3 do układu zawierającego pięć atomów boru. Dalsze zwiększenie stężenia PbO w układzie prowadzi do konwersji układu zawierającego pięć atomów boru do układu z dwoma atomami boru i grupy boranowej typu meta z niezwiązanymi atomami tlenu [8, 9].

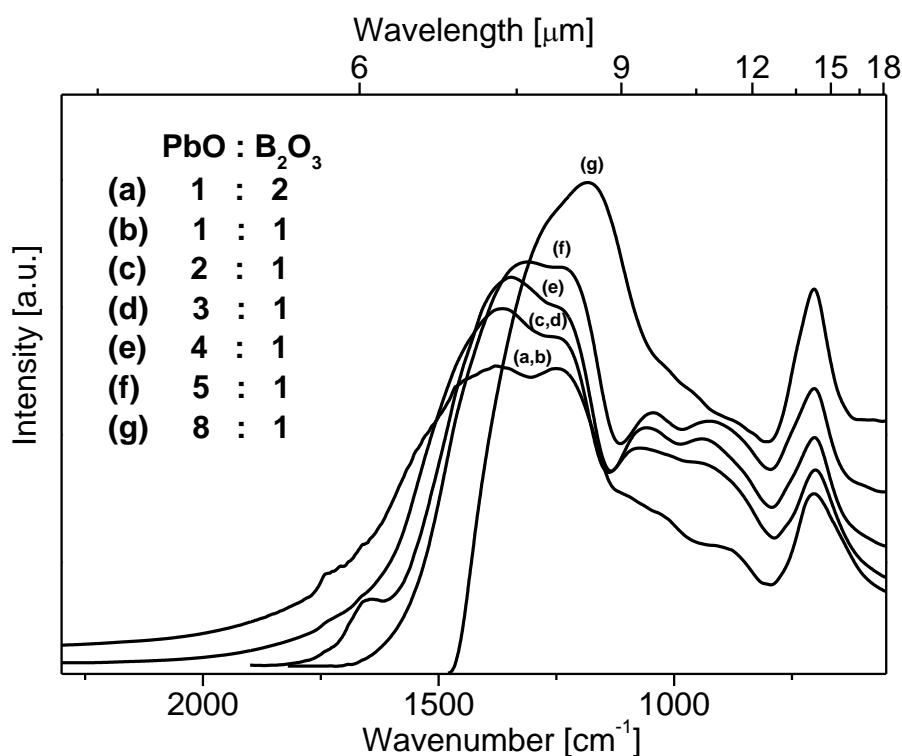


Rys. 3. Widma Ramana tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Er^{3+} w funkcji $(\text{PbO}+\text{PbF}_2)/\text{B}_2\text{O}_3$ [8, 9].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

Przeprowadzono badania spektroskopii w podczerwieni dla szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Eu^{3+} , w których stosunek wagowy $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$ zmienia się od 1:2 do 8:1 (**Rys. 4**). Szereg widocznych pasm w zakresie $550 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom, które pochodzą od grup boranowych. Stwierdzono współistnienie grup BO_3 i BO_4 w badanym szkle. W zakresie $650 - 700 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1250 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ obserwuje się pasma, które odpowiadają odpowiednio za drgania zginające i rozciągające B-O w grupie BO_3 . Pasma występujące w zakresie $850 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom rozciągającym B-O w grupie BO_4 [10, 11].



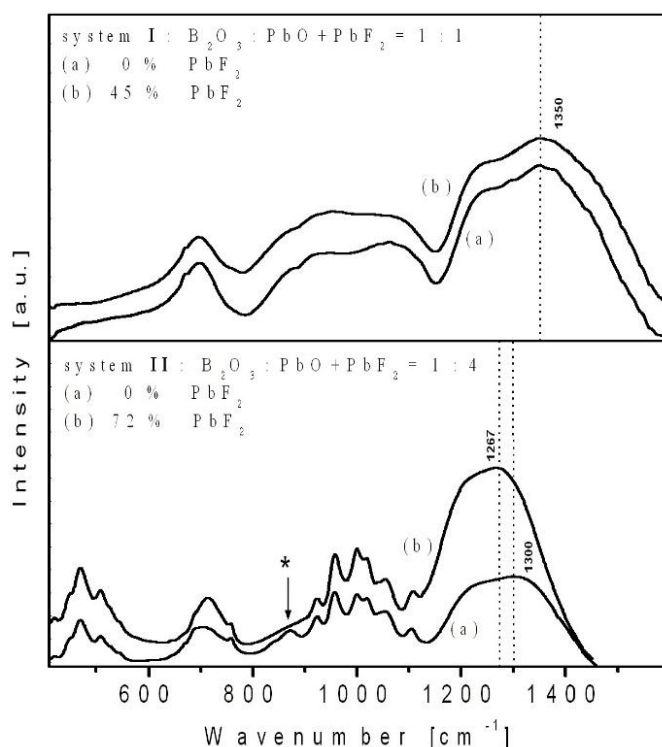
Rys. 4. Widma w podczerwieni szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Eu^{3+} w funkcji $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ [10, 11].

Zwiększenie stężenia tlenku metalu ciężkiego (PbO) w składzie szkła powoduje przesunięcie pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym B-O w grupie BO_3 w stronę dłuższych fal. Zmiana stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ powoduje ponadto zmianę relacji intensywności poszczególnych pasm odpowiadających grupom BO_3 i BO_4 . Intensywność pasma związanego z drganiem grupy BO_4 ($850 - 1050 \text{ cm}^{-1}$) najpierw rośnie aż do układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$, a następnie maleje w porównaniu do intensywności pasma

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

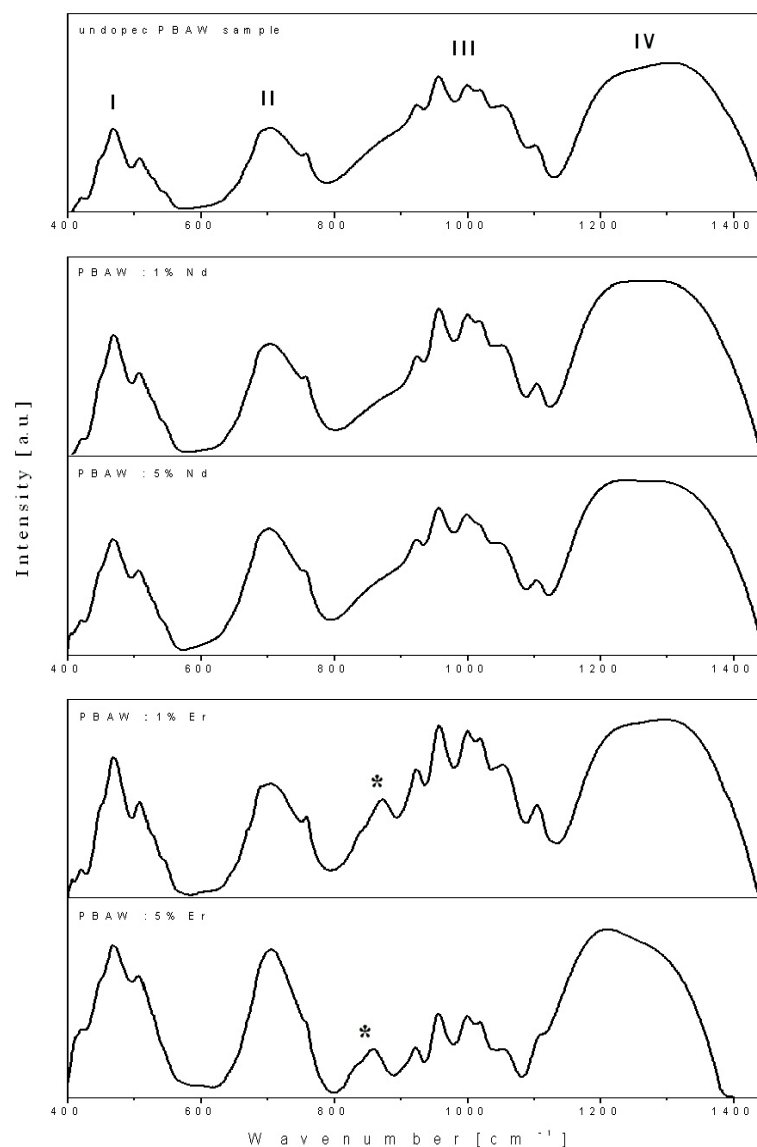
odpowiadającego za drgania grupy BO_3 ($650 - 700 \text{ cm}^{-1}$). W wyniku zmiany stosunku PbO do B_2O_3 z 1:2 do 4:1 następuje konwersja grupy BO_3 do BO_4 . Dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ intensywność pasma związanego z drganiem grupy BO_4 osiąga wartość maksymalną. Zmieniając stosunek PbO do B_2O_3 z 4:1 do 8:1 obserwuje się odwrotną konwersję z grupy BO_4 do BO_3 . Oznacza to, że kierunek konwersji $\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{BO}_4$ ściśle zależy od stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ w składzie szkła [12]. Prowadzone były także badania szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Er^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 przy pomocy spektroskopii w podczerwieni. **Rysunek 5** przedstawia widma w podczerwieni zarejestrowane dla szkieł, w których stosunek $(\text{PbO}+\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3$ wynosi 1:1 i 4:1. Obecność pasm w zakresie $400 - 650 \text{ cm}^{-1}$ oraz znacznie zawężony i rozszczepiony charakter pozostałych pasm dla szkieł o stosunku $(\text{PbO}+\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ może świadczyć o częściowej krystalizacji tego układu. Stwierdzono ponadto obecność dodatkowego pasma (*) dla układu tlenkowego przy 872 cm^{-1} , które prawdopodobnie odpowiada drganiu Er-O-B . Pasma to przesuwają się z 872 cm^{-1} do 859 cm^{-1} w wyniku wzrostu stężenia jonów Er^{3+} w układzie, w którym $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ (**Rys. 6**). Pasma tego nie obserwuje się dla układu, w którym PbO zostaje całkowicie zamieniony na PbF_2 [12].



Rys. 5. Widma w podczerwieni szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Er^{3+} dla układów $(\text{PbO}:\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$ i $4:1$ [12].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 6. Widma w podczerwieni szkieł ołowiowo-boranowych nieaktywowanych oraz aktywowanych jonami Nd^{3+} i Er^{3+} dla układów $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ [13].

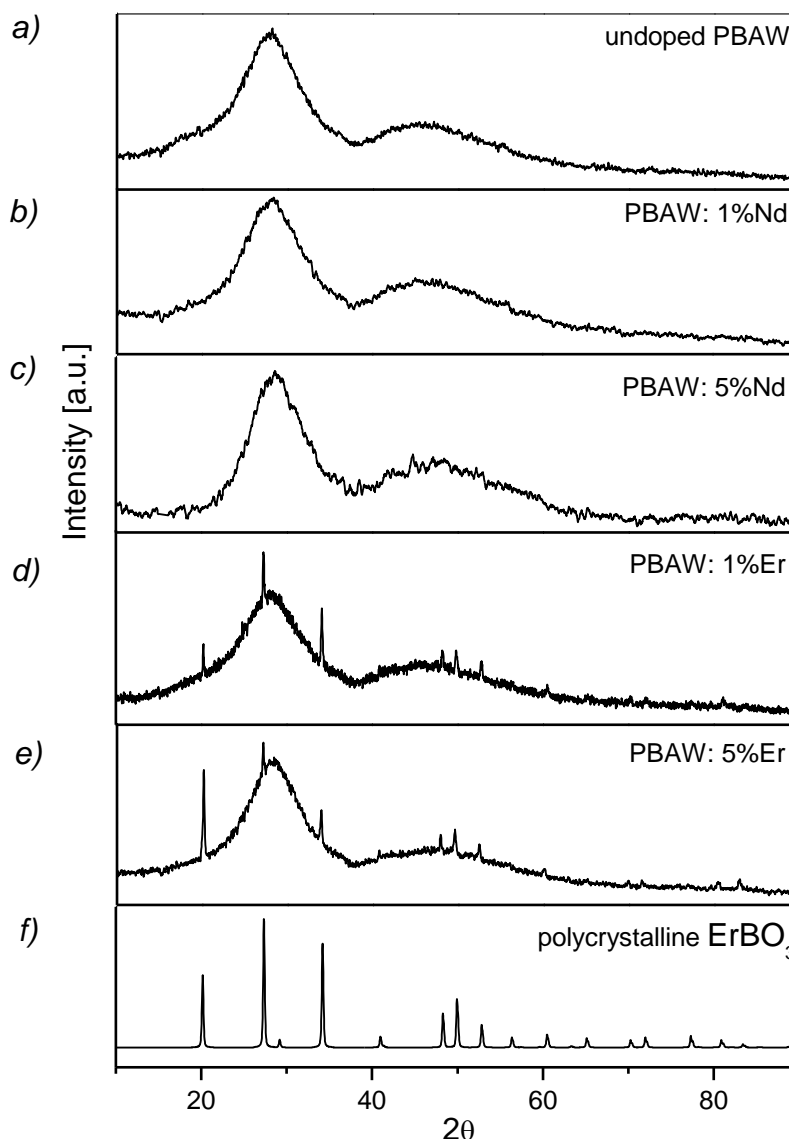
Pasmo to jest widoczne jedynie dla układów $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ aktywowanych jonami Er^{3+} . Dla tych samych układów domieszkowanych jonami Nd^{3+} , jak również innymi jonami lantanowców, stwierdzono brak obecności tego pasma. Potwierdziła to także rentgenowska analiza fazowa. W celu weryfikacji badanego materiału tzn. sprawdzenia jego struktury (struktury bliskiego zasięgu w przypadku szkieł) użyto metody rentgenowskiej analizy fazowej w zakresie kątów 2Θ od 5° do 120° .

Na **Rysunku 7** przedstawiono dyfraktogramy badanego szkła, w których stosunek PbO do B_2O_3 wynosi 4:1 dla niedomieszkowanej matrycy i matrycy

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

aktywowanej tlenkami neodymu i erbu, które pełnią podwójną rolę zarówno domieszki optycznie aktywnej jak i modyfikatora [13].



Rys. 7. Dyfraktogramy układów ołowiowo-boranowych ($\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$) [13].

Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej stwierdzono istnienie dwóch refleksów różniących się intensywnością o szerokości połówkowej $2\theta > 20^\circ$, co ewidentnie świadczy o amorficznym charakterze materiału niedomieszkowanego i aktywowanego jonami Nd^{3+} . Podobny amorficzny charakter dyfraktogramów otrzymano dla szkieł domieszkowanych jonami Pr^{3+} , Ho^{3+} oraz Eu^{3+} . W odróżnieniu od jonów Nd^{3+} i innych użytych domieszek, jon Er^{3+} w układzie $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ jako jedyny pełni rolę modyfikującą i przyspiesza w sposób znaczący krystalizację tego

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

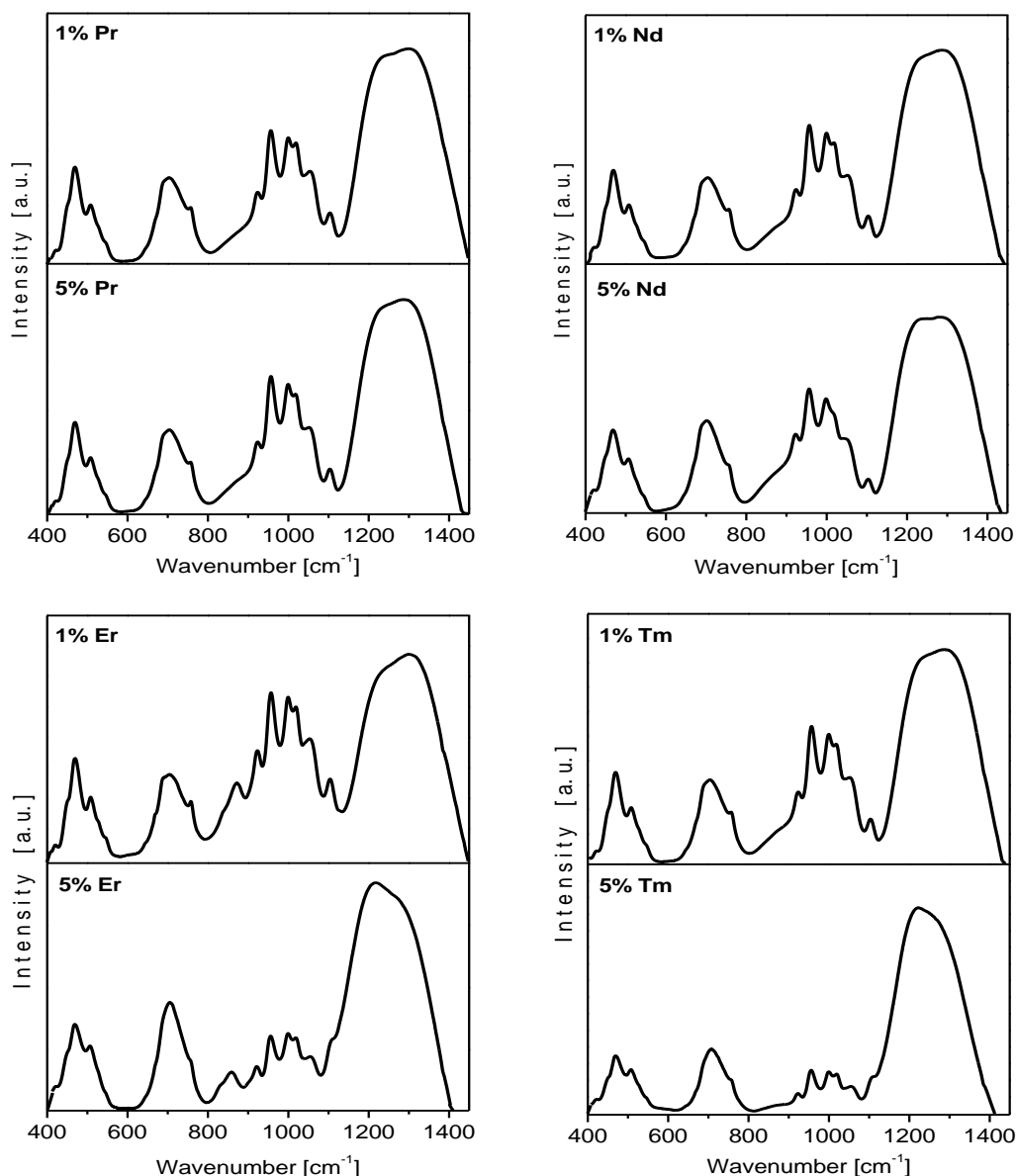
materiału. Szczegółowa rentgenowska analiza fazowa wykazała istnienie refleksów pochodzących od fazy krystalicznej ErBO_3 . Taką samą fazę ErBO_3 zidentyfikowano w układach podwójnie aktywowanych jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Konsekwencją tego są zaobserwowane wcześniej zmiany strukturalne metodą spektroskopii w podczerwieni, gdzie pasmo przy około 870 cm^{-1} (oznaczone * na **Rys. 5 i 6**) odpowiada utworzeniu boranowego pierścienia z grupami BO_3 oraz drganiom Er-O-B i przesuwu się w stronę dłuższych fal ze wzrostem stężenia modyfikatora. Wymiana PbO na PbF_2 lub zmiana stosunku $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$ z 4:1 na 1:1 w szklach aktywowanych jonami Er^{3+} prowadzi do zaniku fazy krystalicznej, widoczne w amorficznym charakterze dyfraktogramów. Jednakże nie można wykluczyć obecności faz wielkości nano- lub mikrometrycznych w tych układach [13].

Wzrost stężenia jonów Er^{3+} powoduje także zmianę wzajemnych intensywności dwóch pasm występujących w zakresie $650\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ i $850\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają odpowiednio za drgania grup BO_3 i BO_4 . Taką samą ilościową zmianę wzajemnych relacji intensywności można zaobserwować dla pików przy około 1210 cm^{-1} i 1320 cm^{-1} . Ze wzrostem stężenia rośnie intensywność pasma odpowiadającego za grupę BO_3 w przeciwieństwie do pasma odpowiedzialnego za drgania w obrębie grupy BO_4 . W przeciwieństwie do jonów Er^{3+} efekt ten nie jest obserwowany w układach aktywowanych jonami Nd^{3+} (**Rys. 8**).

Badania materiałów na bazie $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ aktywowanych jonami Pr^{3+} oraz Tm^{3+} dowiodły, że cięższe modyfikatory o mniejszym promieniu jonowym (tlenki tulu czy erbu) wpływają na konwersję grupy BO_4 do BO_3 ze wzrostem ich stężenia, w odróżnieniu od lżejszych modyfikatorów mających większy promień jonowy (tlenki prazeodymu lub neodymu) [14].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 8. Widma w podczerwieni szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia domieszki optycznie aktywnej [14].

Przeprowadzono również szczegółową analizę wzajemnych relacji intensywności pasm związanych z drganiami grup BO_3 i BO_4 . **Rysunek 9** przedstawia jedynie wybrane przykłady tej analizy z zastosowaniem rozkładu gaussowskiego poszczególnych składowych pasm.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

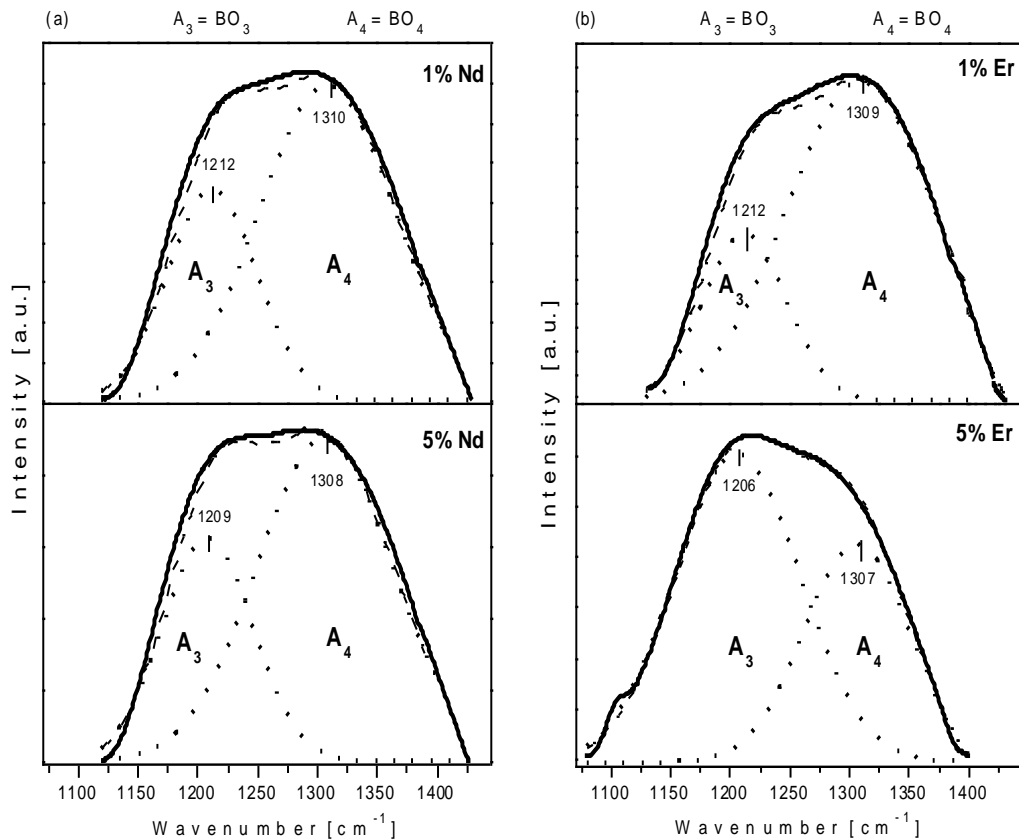
Stosunek ilości grup BO_3 i BO_4 w badanym układzie określono na podstawie wzajemnych relacji pól powierzchni pasm odpowiadających obydwu grupom:

$$N_{\text{BO}_3} = \frac{A_3}{A_3 + A_4} \quad (1)$$

$$N_{\text{BO}_4} = \frac{A_4}{A_3 + A_4} \quad (2)$$

gdzie A_3 i A_4 oznaczają pola powierzchni grup BO_3 i BO_4 .

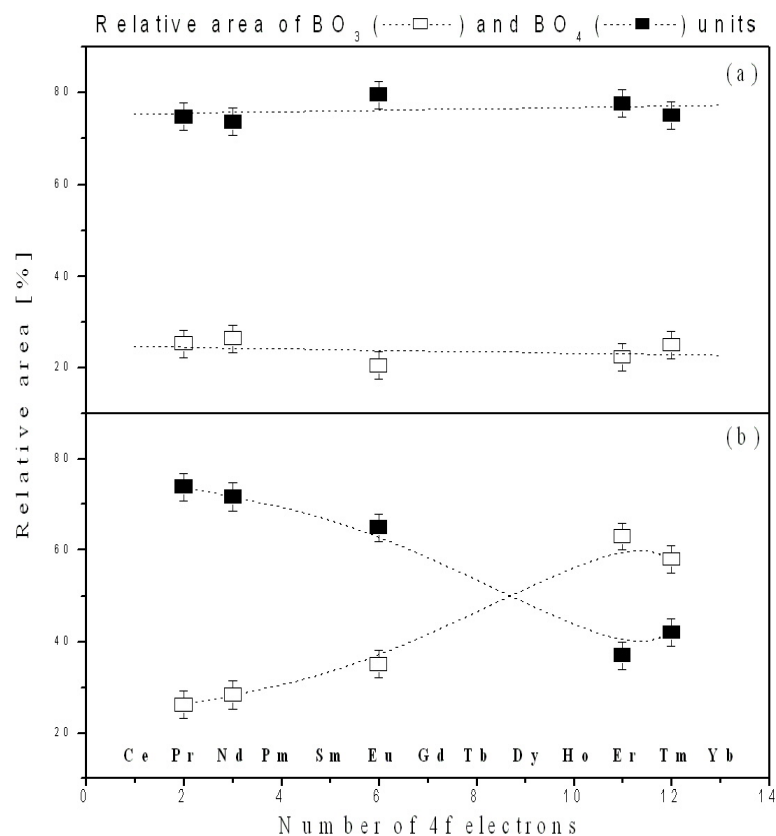
Wyniki tych analiz przedstawiono na **Rysunku 10 i 11**.



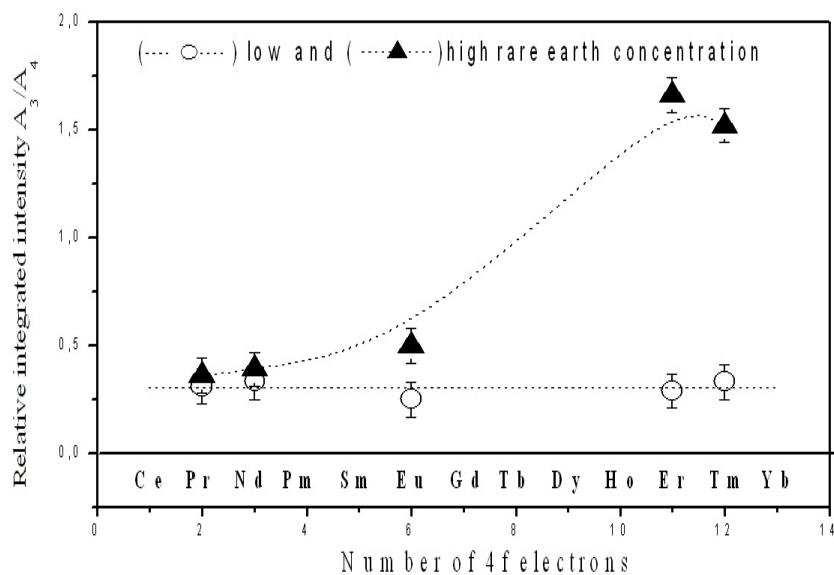
Rys. 9. Rozkład gaussowski pasm dla szkieł aktywowanych jonami Nd^{3+} i Er^{3+} [14].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 10. Ilościowa zależność grup BO_3 i BO_4 dla małych (a) i dużych (b) stężeń aktywatora [14].



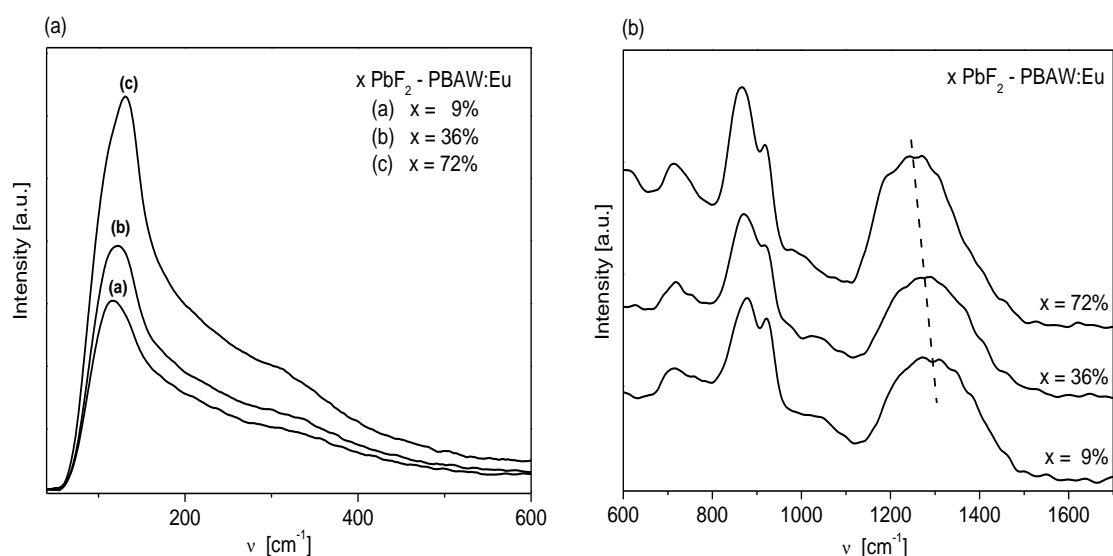
Rys. 11. Ilościowa zależność grup BO_3 i BO_4 w funkcji stężenia aktywatora [14].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

Wzajemna relacja intensywności pasm A_3/A_4 odpowiadająca grupom BO_3 i BO_4 zmienia się z 0.3 (dla małych stężeń) do 1.5 (dla dużych stężeń) w układach aktywowanych Tm^{3+} lub Er^{3+} , podczas gdy stosunek ten nie zmienia się ($A_3/A_4 = 0.3$) w funkcji stężenia aktywatora w układach aktywowanych jonami Pr^{3+} lub Nd^{3+} . Konwersja grup BO_4 do BO_3 w funkcji stężenia aktywatora jest bardziej skuteczna dla układów ołowiowo-boranowych zawierających cięższe lantanowce o mniejszym promieniu jonowym. Tym samym pełnią one nie tylko rolę domieszki optycznie aktywnej, ale również modyfikują strukturę bliskiego zasięgu, w przeciwieństwie do lżejszych lantanowców o większym promieniu jonowym [14].

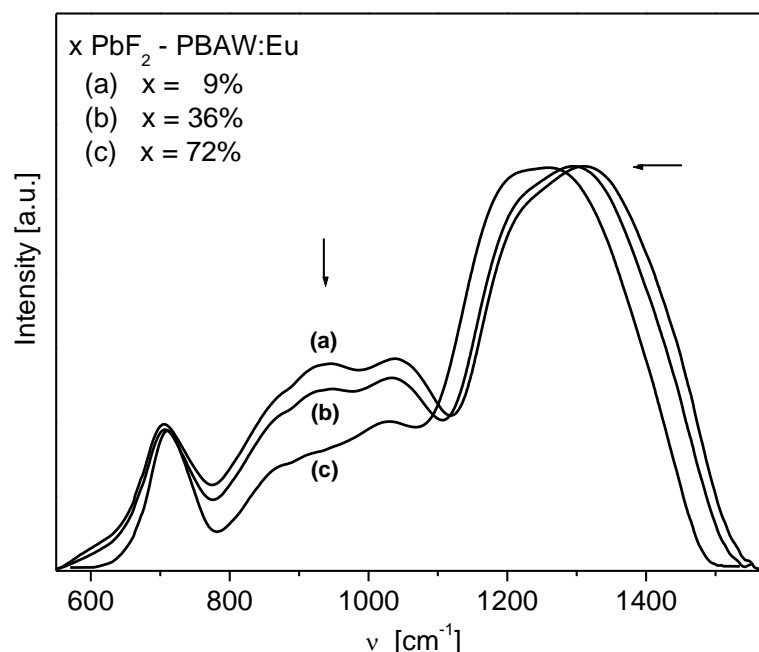
Przeprowadzono również badania strukturalne szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 . Widma Ramana i w podczerwieni szkieł tlenkowo-fluorkowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} przedstawiono na **Rysunku 12 i 13**.



Rys. 12. Widma Ramana szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia PbF_2 [15].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 13. Widma w podczerwieni szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia PbF₂ [15].

Częściowa lub całkowita zamiana PbO na PbF₂ powoduje przesunięcie linii spektralnych w stronę dłuższych fal (mniejszych częstotliwości). Intensywność pasma w podczerwieni, związanego z drganiami grupy BO₄ (850 – 1050 cm⁻¹) maleje ze wzrostem stężenia PbF₂ w składzie szkła. Oznacza to, że fluorek ołowiu w sposób znaczący wpływa na konwersję grupy BO₄ do BO₃. Wprowadzenie jonów fluorkowych do ołowiowo-boranowej matrycy tlenkowej powoduje zanik grup BO₄ z niezwiązanymi atomami tlenu, co wpływa z pewnością znacząco na zmianę lokalnego położenia wokół jonów Eu³⁺. Modyfikacja struktury bliskiego zasięgu, a przede wszystkim zmiana bezpośredniego otoczenia wokół jonu aktywatora powinna mieć swoje odzwierciedlenie w zmianie właściwości optycznych tych układów [15].

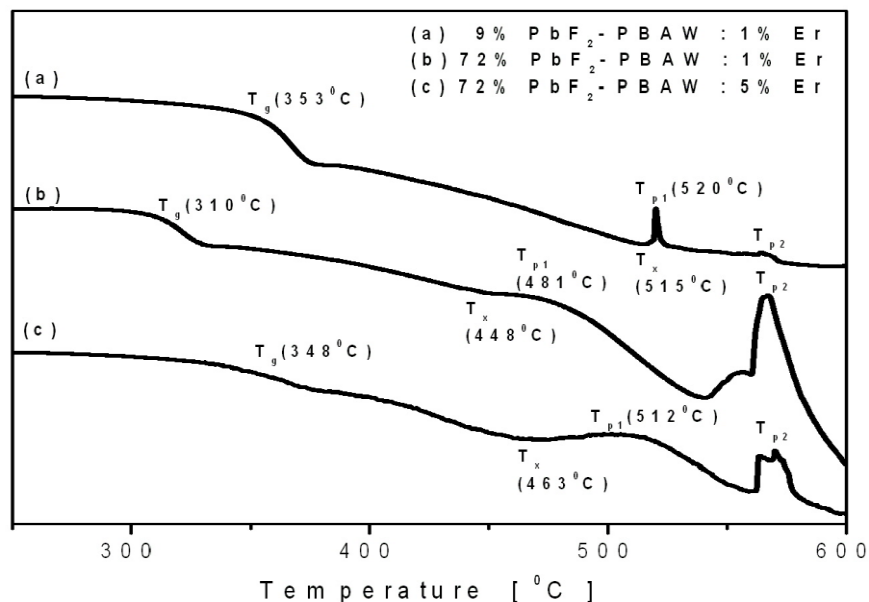
Istotną rolę w ocenie stabilności termicznej szkieł odgrywają tzw. parametry stabilności, które wyznacza się za pomocą charakterystycznych temperatur: temperatury transformacji T_g, temperatury początku krystalizacji T_x i temperatury, w której przemiana osiąga największą wartość T_p. Celowe jest, aby parametr stabilności ΔT będący różnicą pomiędzy temperaturą przemiany T_g a temperaturą początku krystalizacji T_x, osiągał największą wartość powyżej 100°C. Ma to ogromny wpływ na możliwości wytwarzania włókien, bowiem im większy parametr stabilności ΔT, tym większa szansa uformowania dobrej jakości optycznej włókna [16].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

Szklą ołowiowo-boranowe należą do szerokiej grupy materiałów tlenkowych na bazie metali ciężkich, charakteryzujących się o wiele większą stabilnością w przeciwieństwie do układów fluorkowych, które mają większą tendencję do krystalizowania. Wobec powyższego, badano właściwości termiczne szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami ziem rzadkich, w funkcji stosunku $(\text{PbO}+\text{PbF}_2)/\text{B}_2\text{O}_3$ i stężenia PbF_2 . W celu określenia temperatur charakterystycznych oraz oceny stabilności szkieł ołowiowo-boranowych zastosowano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [16].

W celu zbadania wpływu fluorków na stabilność termiczną badanych układów, rejestrowano krzywe DSC tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Er^{3+} , w których stosunek $(\text{PbO}+\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3$ wynosił 1:1 i 4:1. Krzywe DSC zarejestrowano podczas grzania próbek z prędkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$, w ochronnej atmosferze helu. **Rysunek 14** przedstawia wybrane krzywe DSC dla szkieł na bazie $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ zawierających aktywator (Er^{3+}) o małym (1%) i dużym (5%) stężeniu [16].



Rys. 14. Krzywe DSC tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych [16].

Metodą DSC określono temperatury charakterystyczne szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami lantanowców, takie jak: temperatura transformacji (zeszklania) szkła T_g , temperatura początku krystalizacji T_x oraz temperatura, w której przemiana osiąga największą wartość T_p .

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

Na podstawie temperatur charakterystycznych wyznaczono parametry stabilności:

- 1) różnica między temperaturą początku krystalizacji a temperaturą transformacji:

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (3)$$

- 2) parametr Hrubego określony z zależności:

$$H = (T_x - T_g) / T_g \quad (4)$$

Ze wzrostem wartości wyżej wymienionych parametrów wzrasta stabilność termiczna materiałów. Wartość $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ jest szczególnie istotna z punktu widzenia procesu formowania włókien optycznych [16]. W **Tabeli 1** zamieszczono temperatury charakterystyczne i parametry stabilności wytworzonych tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia PbF_2 dla układów $(\text{PbO}+\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3$ równych 1:1 i 4:1. Znajomość temperatur charakterystycznych umożliwia obliczenie parametrów stabilności szkieł, które są niezbędne w ocenie przydatności badanych materiałów do wyciągania włókien optycznych (laserowych i światłowodowych) [16].

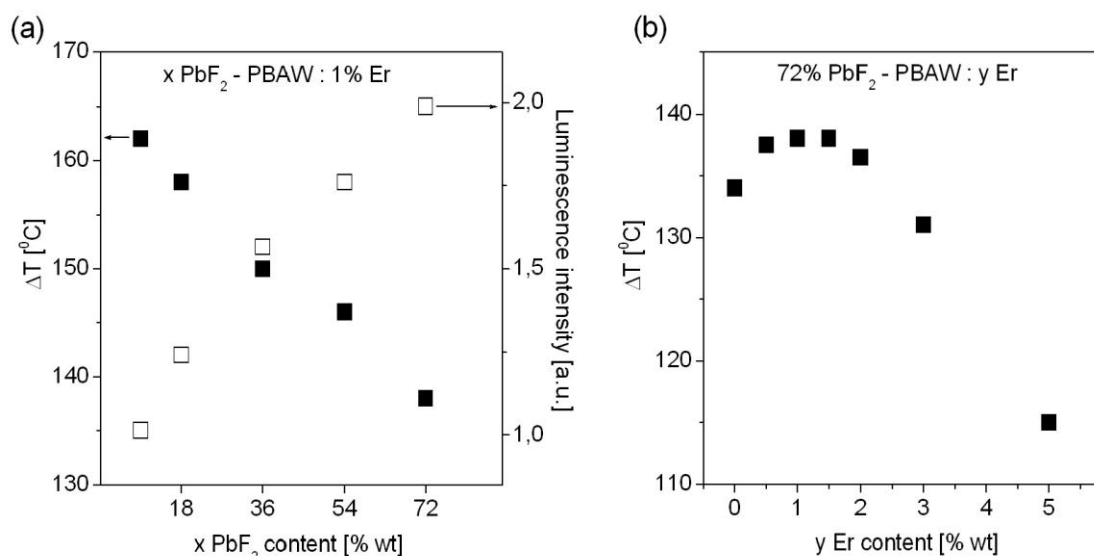
Tabela 1. Temperatury charakterystyczne i parametry stabilności szkieł aktywowanych jonami Er^{3+} w funkcji stosunku $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{PbO}+\text{PbF}_2$ i stężenia PbF_2 [16].

Układ	$\text{B}_2\text{O}_3 : \text{PbO}+\text{PbF}_2$	PbF_2 [% wag]	T_g [$^\circ\text{C}$]	T_x [$^\circ\text{C}$]	ΔT [$^\circ\text{C}$]	H
I	1 : 1	0	475	-	-	-
		9	471	-	-	-
		45	456	-	-	-
II	1 : 4	0	365	-	-	-
		9	353	515	162	0.46
		72	310	448	138	0.44

Ze wzrostem udziału metalu ciężkiego (PbO i/lub PbF_2) w matrycy boranowej maleje temperatura transformacji szkła, a częściowa lub całkowita zamiana PbO na PbF_2 powoduje dalsze jej obniżenie. Dla układów tlenkowo-fluorkowych $(\text{PbO}+\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$, w których stężenie PbF_2 zmienia się od 9% do 72%, widoczne są pozostałe temperatury T_x i T_p , dzięki którym możliwe było oszacowanie stabilności termicznej przy pomocy wyżej wymienionych parametrów [16].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 15. Zależność parametru stabilności ΔT w funkcji stężenia (a) PbF_2 oraz (b) aktywatora [16].

Rysunek 15 przedstawia zależność parametru stabilności ΔT od stężenia fluorku ołowiu PbF_2 w składzie szkła. Parametr ΔT maleje z 162°C do 138°C wraz ze wzrostem stężenia PbF_2 z 9% do 72% [16]. Z drugiej strony intensywność luminescencji odpowiadającej głównemu przejściu laserowemu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni przy $1.5 \mu\text{m}$ (tzw. trzecie okno telekomunikacyjne) rośnie ze wzrostem stężenia PbF_2 w badanym szkłe, co jest korzystniejsze z punktu widzenia zastosowań w optyce. Stężenie aktywatora (Er^{3+}) zmieniało się w zakresie $0 \div 5\%$. Dla małych stężeń aktywatora (do 2%) stabilność układu nieznacznie się zmienia, natomiast ze wzrostem stężenia aktywatora (powyżej 2%) parametr stabilności ΔT ulega znacznemu zmniejszeniu. Domieszkowanie szkieł jonami pierwiastków ziem rzadkich w zakresie małych stężeń wpływa bardzo pozytywnie na ich stabilność w porównaniu do układów niedomieszkowanych. Wraz ze wzrostem stężenia aktywatora maleje stabilność szkieł. Może to być wynikiem zapoczątkowania procesu krystalizacji, istnienia obszarów niejednorodnych lub naprężeń wewnętrznych materiału, spowodowanych niejednorodnością rozkładu aktywatora. Z punktu widzenia stabilności układu, optymalne stężenia aktywatora w składzie szkła powinno zawierać się w granicach $0.5 \div 1.5\%$. Ten sam przedział wartości stężeń jonów Er^{3+} jest również wskazany przy optymalizacji składu chemicznego ze względu na właściwości optyczne. Powyżej 2% jonów aktywatora obserwuje się silne stężeniowe wygaszanie luminescencji, będące wynikiem wzrostu oddziaływania aktywator-aktywator.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

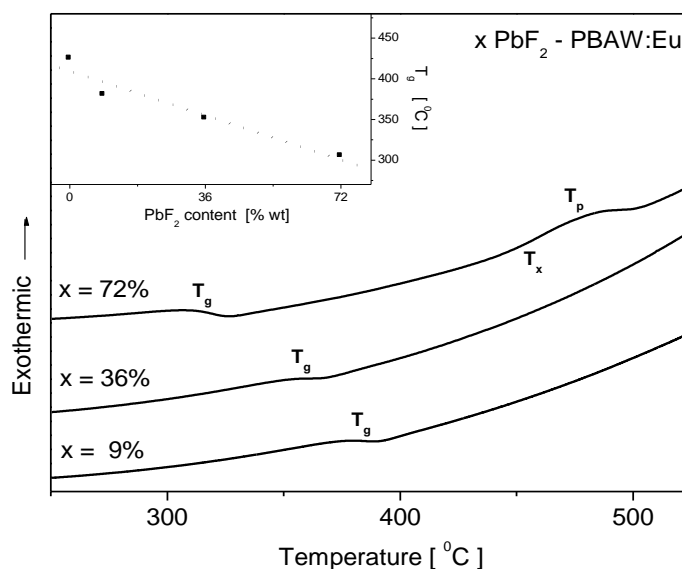
Rozdział 1. Właściwości strukturalne i termiczne szkieł ołowiowo-boranowych

Wszystkie badane układy wykazują dużą stabilność termiczną i stwarzają możliwości wyciągania z nich włókien światłowodowych. Wybór stężenia fluorku ołowiu PbF_2 w składzie szkła musi być zatem pewnym kompromisem między stabilnością termiczną układu a jego parametrami spektroskopowymi [16].

Wyniki uzyskane dla szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 potwierdziły badania właściwości termicznych próbek tlenkowo-fluorkowych domieszkowanych jonami Er^{3+} . **Tabela 2** przedstawia wartości temperatur transformacji szkła ołowiowo-boranowego aktywowanego jonami Eu^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 na podstawie zarejestrowanych krzywych DSC (**Rys. 16**).

Tabela 2. Temperatura transformacji szkła z jonami Eu^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 [15].

PbF_2 [% wag]	T_g [$^{\circ}\text{C}$]
0	440
9	375
36	351
72	307



Rys. 16. Krzywe DSC tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych [15].

Zaobserwowano malejącą zależność temperatury transformacji szkła ze wzrostem stężenia PbF_2 oraz dużą zgodność parametru stabilności ΔT (137 $^{\circ}\text{C}$) dla tlenkowo-fluorkowego szkła ołowiowo-boranowego aktywowanego jonami Eu^{3+} z wartością uzyskaną dla układu domieszkowanego jonami Er^{3+} , w którym PbO został całkowicie zastąpiony przez PbF_2 [15].

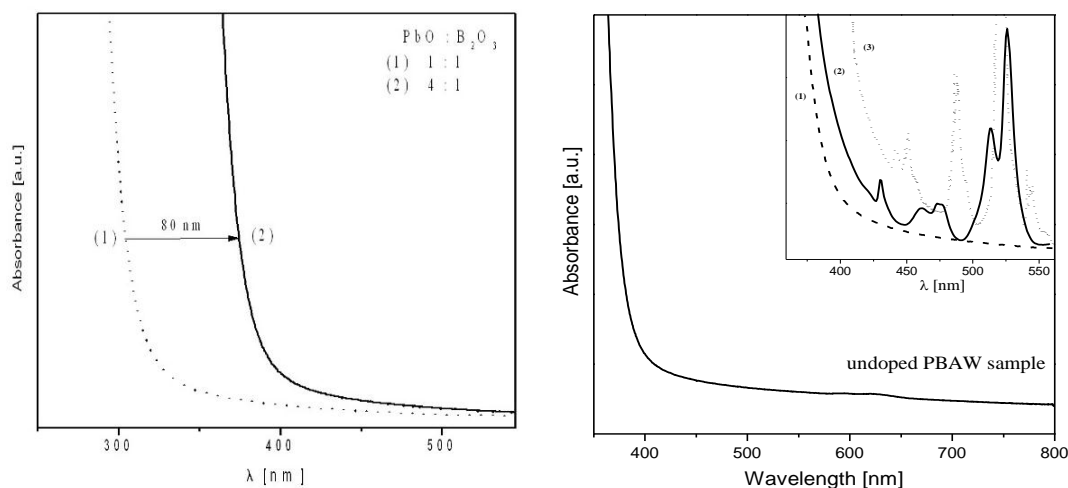
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Szkliste ośrodki dielektryczne aktywowane jonami ziem rzadkich znajdują zastosowanie jako materiały luminescencyjne i laserowe oraz przetworniki promieniowania podczerwonego na światło widzialne. Ich właściwości emisyjne zależą krytycznie od oddziaływań typu aktywator - sieć, aktywator - aktywator oraz od symetrii węzła zajmowanego przez aktywatory. Ośrodki szkliste nie wykazujące uporządkowania dalekiego zasięgu powodują silne niejednorodne poszerzenie linii emisyjnych. Obserwacja wybranych pasm emisyjnych jonów ziem rzadkich w badanych szklach ołowiowo-boranowych wskazuje wysoki stopień poszerzenia linii spektralnych w porównaniu do innych znanych tlenkowych ośrodków szklistych. Wprowadzenie nawet niewielkiej ilości fluorku ołowiu do matrycy boranowej lub zastąpienie PbO przez PbF₂ powoduje znaczne zawężenie linii spektralnych. Szkła ołowiowo-boranowe charakteryzują się przesunięciem w stronę dłuższych fal i znacznie rozszerzonym, w stosunku do znanych tradycyjnych szkieł boranowych ($\sim 3 \mu\text{m}$), zakresem przepuszczalności światła w zakresie podczerwieni – do około $7.5 \mu\text{m}$ (dla układów tlenkowych) i $8 \mu\text{m}$ (dla układów tlenkowo-fluorkowych). Stopień przesunięcia i zakres przepuszczalności światła w znacznym stopniu zależą od stosunku PbO/B₂O₃ i PbF₂/B₂O₃ [17-19].

Tlenkowe szkła ołowiowo-boranowe są przezroczyste w szerokim zakresie spektralnym od 300 nm do około $7.5 \mu\text{m}$. Na **Rysunku 17** przedstawiono przykładowe widma absorpcyjne szkieł ołowiowo-boranowych zarejestrowane w obszarze UV oraz widzialnym [13].

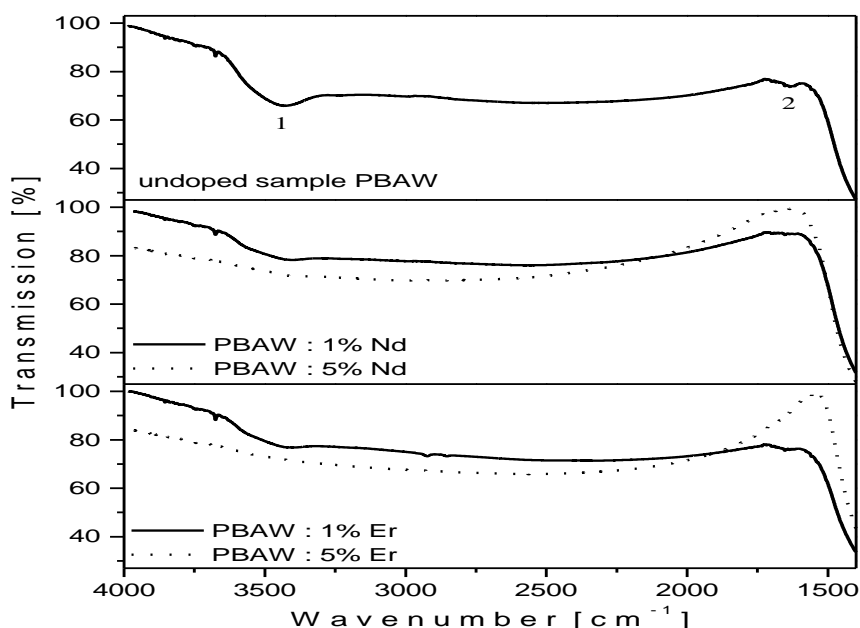


Rys. 17. Widma absorpcyjne szkieł ołowiowo-boranowych [13].

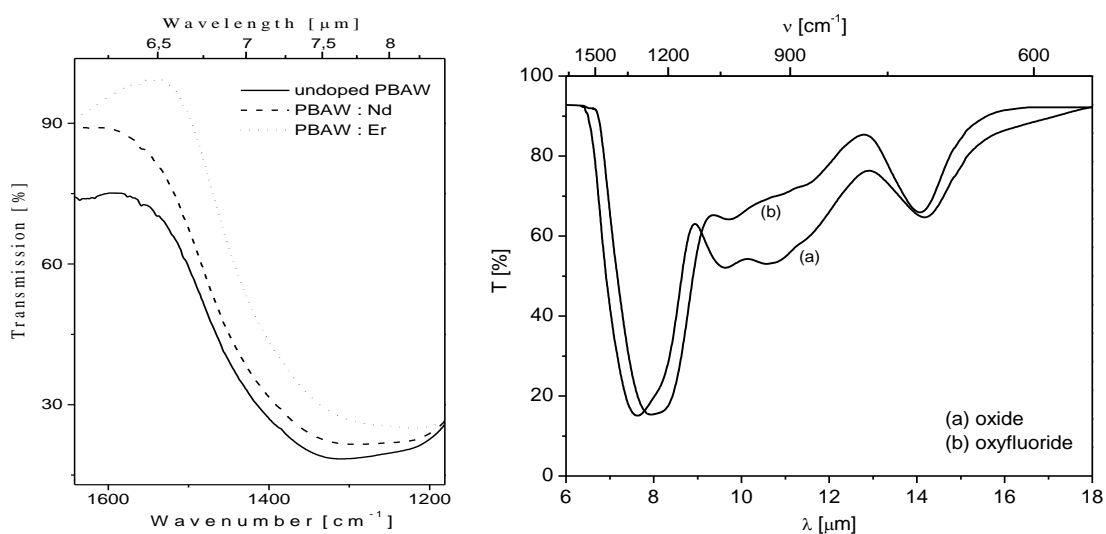
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Krawędź absorpcji w zakresie UV i widzialnym ściśle zależy od stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$. Dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$ wynosi 320 nm. Poniżej tej wartości obserwuje się znaczny wzrost absorpcji, który można przypisać dolnej granicy absorpcji szkieł ołowiowo-boranowych. Krawędź absorpcji zostaje przesunięta w stronę dłuższych fal z 320 nm do 400 nm, gdy stosunek $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$ zmienia się z 1:1 do 4:1. Wprowadzenie domieszki optycznie aktywnej (jonów ziem rzadkich) powoduje dalsze przesunięcie tej granicy w stronę dłuższych fal [13].



Rys. 18. Widma transmisyjne szkieł ołowiowo-boranowych [13].



Rys. 19. Krawędź absorpcji w podczerwieni szkieł ołowiowo-boranowych [13].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Rysunek 18 przedstawia widma transmisyjne szkieł zarejestrowane w zakresie podczerwieni. Otrzymane szkła są transparentne (powyżej 75% transmisji) do około 7 μm . Powyżej tej wartości obserwuje się krawędź absorpcji w podczerwieni, która dla układów niedomieszkowanych wynosi 7.1 μm . Obecność jonów ziem rzadkich powoduje przesunięcie krawędzi do 7.5 μm (**Rys. 19**). Jej wartość zależy od rodzaju domieszki optycznie aktywnej [13].

Całkowite zastąpienie PbO przez PbF_2 przesuwa krawędź absorpcji w podczerwieni z 7.5 do 8 μm . Dalsze jej przesunięcie (powyżej 8 μm) jest ograniczone ze względu na występujące pasma, które odpowiadają drganiom B-O pochodzącym od grup boranowych. Reasumując, szkła ołowiowo-boranowe są transparentne w szerokim zakresie spektralnym i podatne do domieszkowania pierwiastkami ziem rzadkich [13].

Szczególną uwagę zwrócono na procesy promieniste i niepromieniste jonów lantanowców występujące w szklach ołowiowo-boranowych. Procesy niepromienistego przeniesienia energii z jednej strony konkurują niekorzystnie z przejściami promienistymi, lecz z drugiej strony mogą korzystnie przyspieszać przeniesienie energii wzbudzenia z poziomu pompowania na poziom emisyjny. Z tego względu stężenie aktywatorów dobiera się odpowiednio dla konkretnego układu aktywator-matryca szklista w oparciu o parametry oddziaływania wyznaczone w analizie zaniku luminescencji.

Wyznaczenie podstawowych wielkości spektroskopowych takich jak: parametry intensywności przejść, prawdopodobieństwa przejść promienistych, efektywne szerokości spektralne pasm emisyjnych, zmierzone i obliczone czasy życia, współczynniki rozgałęzienia luminescencji oraz wartości przekroju czynnego na emisję wymuszoną, pozwala na ocenę przydatności materiałów w technice laserowej. Wymienione parametry spektroskopowe wyznaczono w szklach ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami ziem rzadkich i stanowią podstawę oceny ich przydatności jako materiałów emitujących w zakresie widzialnym (Pr^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+}) i w zakresie podczerwieni (Nd^{3+} , Er^{3+}) oraz konwerterów promieniowania światła podczerwonego na widzialne ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) [20].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

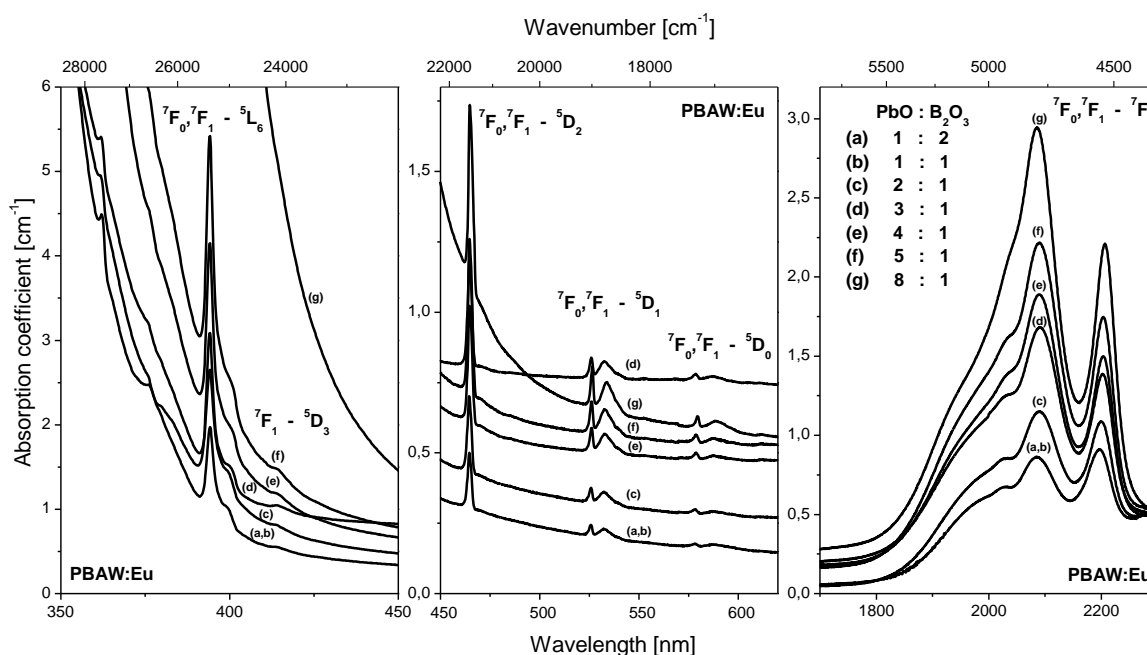
Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Rozdział 2.1. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami lantanowców

Podrozdział 2.1.1. Europ

Europ [21-30] ze względu na swój nierozszczepiony stan podstawowy 7F_0 jest wykorzystywany jako sonda spektroskopowa wskazująca stopień poszerzenia linii spektralnych związanych z absorpcją i emisją światła. Ponadto jest wygodnym narzędziem w określeniu lokalnego położenia (symetrii) aktywatora (jony lantanowców), oszacowania rodzaju występujących wiązań i stopnia oddziaływania między domieszką aktywną a najbliższym otoczeniem.

Badania absorpcji przeprowadzono na próbkach o różnym stosunku tlenku ołowiu do tlenku boru, zawierających takie same stężenie jonów Eu^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym. Na **Rysunku 20** przedstawiono widma absorpcyjne dla szkła ołowiowo-boranowego domieszkowanego jonami Eu^{3+} zarejestrowane w obszarze spektralnym 350 – 2300 nm.



Rys. 20. Widma absorpcyjne szkła ołowiowo-boranowego domieszkowanego jonami Eu^{3+} w funkcji $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ [10].

Stosunek tlenku ołowiu do tlenku boru w badanym szkłe w sposób istotny wpływa na zakres przepuszczalności światła w zakresie ultrafioletowym (UV) i widzialnym oraz intensywność pasm absorpcyjnych. Krawędź absorpcji w zakresie UV

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

i widzialnym ściśle zależy od stosunku $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ i zmienia się od 360 nm do 440 nm ze wzrostem stężenia PbO w składzie szkła. Poniżej tych wartości obserwuje się znaczny wzrost absorpcji, który można przypisać dolnej granicy absorpcji szkieł ołowiowo-boranowych. Intensywność pasm absorpcyjnych jonów Eu^{3+} w badanym układzie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tlenku metalu ciężkiego (PbO) [10].

Obserwowane pasma absorpcyjne odpowiadają przejściom z poziomu podstawowego $^7\text{F}_0$ i termicznie wzbudzonego poziomu $^7\text{F}_1$ jonu europu do wyżej leżących stanów wzbudzonych $^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$ i $^5\text{L}_6$. Położenia pasm absorpcyjnych jonu Eu^{3+} posłużyły do wyznaczenia tzw. parametru wiązania δ , który opisuje rodzaj wiązania występującego w badanym materiale. Parametr ten oblicza się z zależności:

$$\delta = [(1 - \beta) / \beta] * 100 \quad (5)$$

gdzie: $\beta = \sum \beta' / N$ i $\beta' = \nu_c / \nu_a$, ν_c i ν_a - odpowiada częstościom przejść absorpcyjnych w badanym szkłe i akwo-jonie, N - jest liczbą przejść użytych do obliczenia β .

Dodatnia lub ujemna wartość parametru δ świadczy odpowiednio o kowalencyjnym lub jonowym charakterze wiązania występującego w badanym szkłe. Położenia pasm absorpcyjnych oraz parametr wiązania δ w funkcji $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ przedstawiono w poniższej **Tabeli 3**.

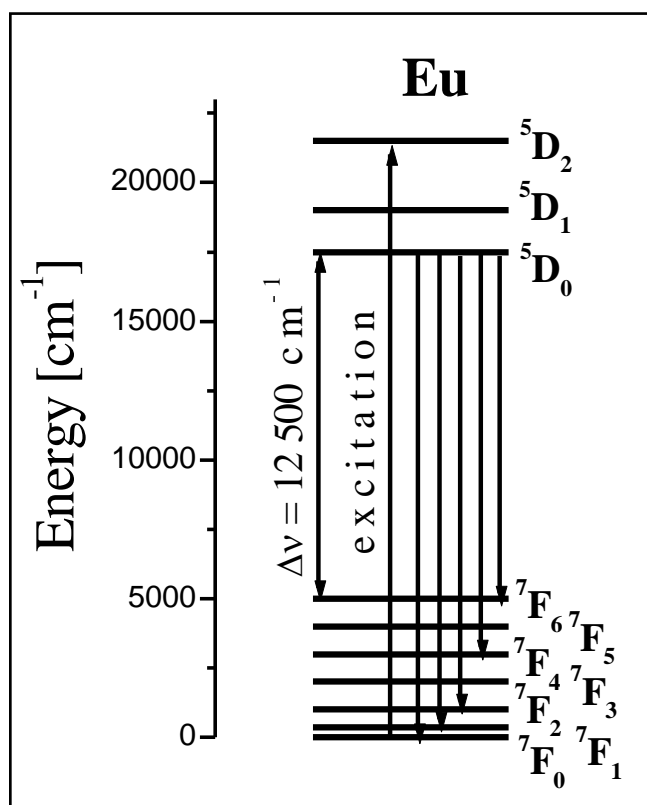
Tabela 3. Położenie pasm absorpcyjnych (w cm^{-1}) i parametr wiązania δ w funkcji $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ [10].

Przejście	PbO : B ₂ O ₃							Akwo-jon
	1 : 2	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1	5 : 1	8 : 1	
$^7\text{F}_1 - ^7\text{F}_6$	4550	4544	4540	4538	4536	4534	4532	4630
$^7\text{F}_0 - ^7\text{F}_6$	4792	4781	4781	4784	4785	4787	4794	4980
$^7\text{F}_1 - ^5\text{D}_0$	17006	17039	17006	17030	16999	16995	16988	16920
$^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_0$	17294	17299	17287	17280	17260	17258	17254	17277
$^7\text{F}_1 - ^5\text{D}_1$	18787	18784	18775	18760	18740	18737	18734	18691
$^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_1$	19022	19018	19010	19007	19001	18999	18992	19028
$^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_2$	21523	21528	21523	21518	21515	21515	21513	21519
$^7\text{F}_1 - ^5\text{D}_3$	24140	24179	24160	24175	24160	24165	-	24038
$^7\text{F}_1 - ^5\text{L}_6$	25006	24991	24971	24956	24950	24947	-	25000
$^7\text{F}_0 - ^5\text{L}_6$	25368	25374	25371	25371	25375	25377	25379	25400
δ	0.409	0.427	0.474	0.494	0.530	0.577	0.711	

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

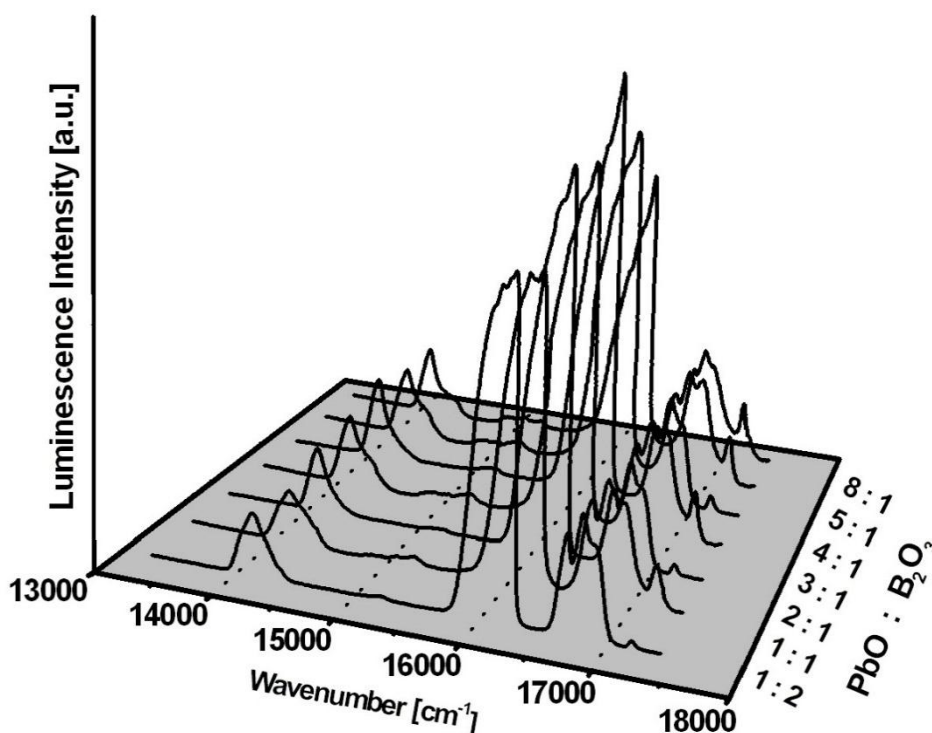
Wartość parametru δ wzrasta wraz ze wzrostem stężenia PbO w składzie szkła. Wzrost stężenia tlenku metalu ciężkiego (PbO) powoduje zwiększenie kowalencyjnego charakteru wiązań występujących w badanym materiale. Na podstawie widm absorpcji (**Rys. 8**) i identyfikacji pasm (**Tabela 3**) skonstruowano schemat poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} w tlenkowych szklach ołowiowo-boranowych, przedstawiony na **Rysunku 21**. Na schemacie przedstawiono również występujące przejścia emisyjne zachodzące z poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_0$ jonu Eu^{3+} w badanych szklach. Intensywność tych przejść ściśle zależy od stosunku PbO/B₂O₃ (**Rys. 22**).



Rys. 21. Schemat poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym [10].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

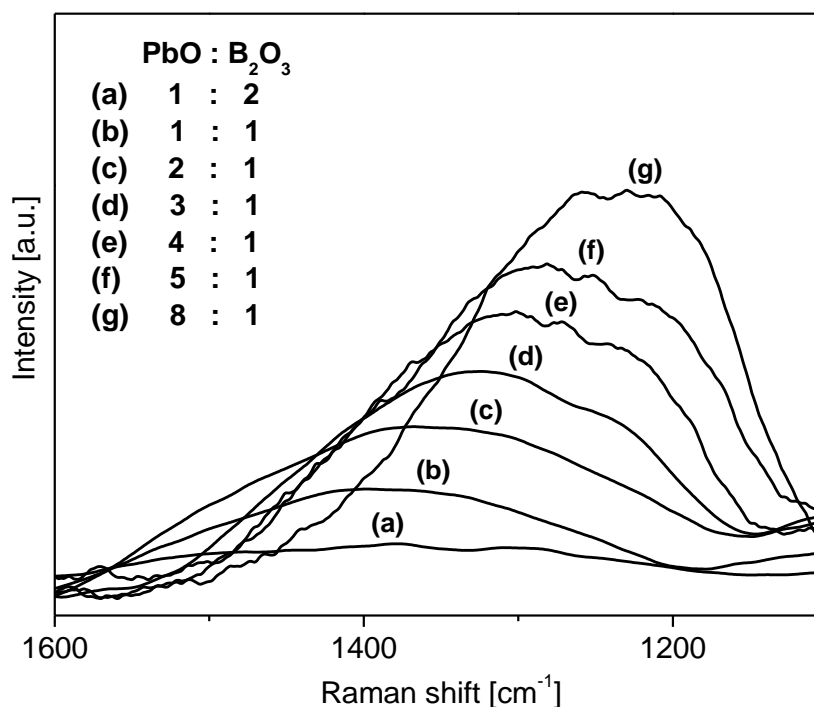


Rys. 22. Widma emisyjne szkła aktywowanego jonami Eu^{3+} w funkcji $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ [10].

Struktura poziomów energetycznych jonu Eu^{3+} w obszarze przezroczystości matrycy zawiera dwie grupy poziomów. Grupa niskoenergetyczna obejmuje multiplety $^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) termu podstawowego ^7F o energiach nie przekraczających 5500 cm^{-1} , natomiast grupa wysokoenergetyczna składa się z multipletów $^5\text{D}_J$ ($J = 0 - 3$) w zakresie między 17000 cm^{-1} a 25000 cm^{-1} . Wzbudzenie multipletu $^5\text{D}_J$ powoduje przejścia do niżej leżących multipletów $^7\text{F}_J$. Przy względnie małym stężeniu Eu^{3+} (1%), a tym samym braku oddziaływania aktywator-aktywator, widmo emisji zawiera jedynie linie odpowiadające przejściom z poziomu $^5\text{D}_0$. Wygaszenie linii związanych z przejściami z wyżej leżących poziomów $^5\text{D}_{2,1}$ jest wynikiem znacznego udziału emisji wielofononowej w relaksacji stanów wzbudzonych, gdyż energie fononów w szkłe ołowiowo-boranowym, zależne od stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$, mieszczą się w zakresie $1250 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ (**Rys. 23**).

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



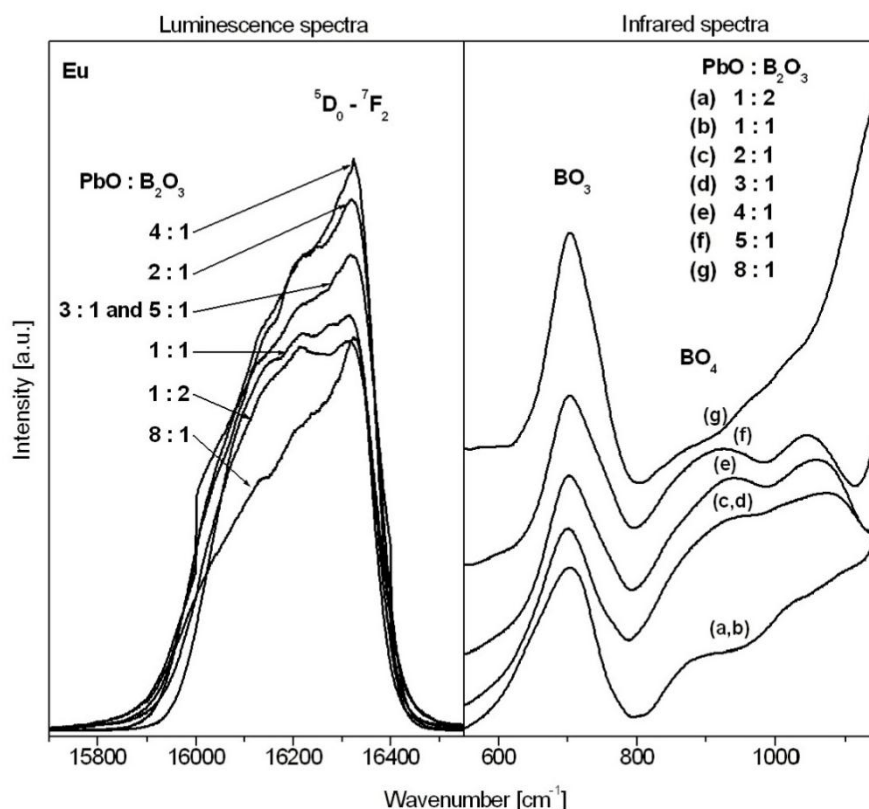
Rys. 23. Widma Ramana w funkcji PbO/B₂O₃ [11].

Przejście dipolowo-magnetyczne $^5D_0 - ^7F_1$ słabo zależy od otoczenia krystalograficznego, dlatego stosunek intensywności przejścia dipolowo-elektrycznego $^5D_0 - ^7F_2$ (16200 cm^{-1}) do intensywności przejścia dipolowo-magnetycznego $^5D_0 - ^7F_1$ (16800 cm^{-1}) znany jako współczynnik intensywności fluorescencji R jest miarą kowalencyjności wiązania między jonem Eu^{3+} i otaczającym go ligandem. Współczynnik R zależy od stosunku PbO/B₂O₃ i jego wartość powinna wzrastać wraz ze wzrostem stężenia tlenku metalu ciężkiego (PbO) w składzie szkła. Jednak zachowanie to jest zaburzone i obserwuje się nieliniową zależność współczynnika R w funkcji PbO/B₂O₃. Dla szkła ołowiowo-boranowego wartość ta wzrasta od 3.1 do 4.65, gdy stosunek PbO:B₂O₃ zmienia się od 1:2 do 4:1. Ze wzrostem stężenia PbO wzrasta współczynnik R , co świadczy o zwiększeniu kowalencyjności wiązania i potwierdza obliczenia dotyczące parametrów wiązania wykonane na podstawie badań absorpcyjnych. Z dalszym wzrostem stężenia PbO, współczynnik R maleje od 4.65 do 2.26 (PbO:B₂O₃ zmienia się od 4:1 do 8:1). Wy tłumaczeniem tej nieliniowej zależności jest zaobserwowana korelacja między zmieniającą się strukturą bliskiego zasięgu, zależną od stosunku PbO/B₂O₃, a luminescencją odpowiadającą przejściu $^5D_0 - ^7F_2$ jonu Eu^{3+} (**Rys. 24**).

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Zaobserwowano ten sam kierunek zmian intensywności linii spektralnych (w widmie IR i emisyjnym) zależny od stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$. Pasma w podczerwieni w zakresie $800 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ związane jest z drganiami grupy BO_4 . Intensywność tego pasma rośnie ze wzrostem stężenia PbO , w porównaniu do intensywności pasma związanego z drganiami grupy BO_3 ($650 - 700 \text{ cm}^{-1}$). Osiąga wartość maksymalną dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$, podobnie jak w przypadku intensywności linii emisyjnej. Z dalszym wzrostem stężenia PbO w układzie obserwuje się zmniejszenie intensywności obydwu linii spektralnych. Ta nieliniowa zależność jest związana z konwersją zachodzącą pomiędzy grupami BO_3 i BO_4 [11].



Rys. 24. Widma emisyjne i w podczerwieni szkła ołowiowo-boranowego domieszkowanego jonami Eu^{3+} w funkcji $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ [11].

Zaobserwowaną zależność współczynnika intensywności fluorescencji R w funkcji $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ potwierdzają wykonane i opisane wcześniej badania struktury bliskiego zasięgu przy pomocy spektroskopii Ramana. Wprowadzenie tlenku metalu ciężkiego (PbO) do matrycy boranowej powoduje konwersję grupy BO_3 do BO_4 i jest wynikiem przekształcenia 6-członowego pierścienia boranowego (charakterystycznego dla grupy BO_3) do układu zawierającego pięć atomów boru.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

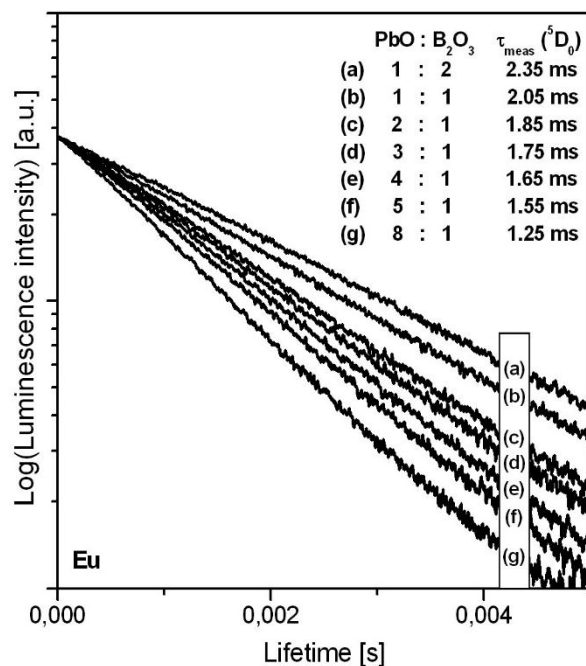
Efekt ten obserwuje się dla szkieł, w których stosunek $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$ nie przekracza wartości 4:1. Dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$, symetria położenia jonu aktywatora osiąga wartość maksymalną, czego potwierdzeniem jest największa wartość współczynnika intensywności fluorescencji R . Powyżej tego układu obserwuje się konwersję w odwrotnym kierunku $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ w wyniku formowania się grup boranowych typu meta z niezwiązanymi atomami tlenu, które powodują zaburzenie lokalnego położenia jonu aktywatora. Efektem tego jest obniżenie wartości współczynnika R . Podobną zależność zaobserwowano pomiędzy strukturą bliskiego zasięgu a parametrami intensywności Judda-Ofelta dla jonów Nd^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych przy pomocy spektroskopii absorpcyjnej [31].

Kierunek konwersji zależy od stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$. Dla małych stężeń PbO obserwuje się konwersję zachodzącą z grupy BO_3 do BO_4 . Dla dużych stężeń PbO widoczny jest efekt odwrotny w postaci konwersji $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$. Znaczny udział grup BO_4 w układzie sprzyja wzrostowi intensywności emisji Eu^{3+} .

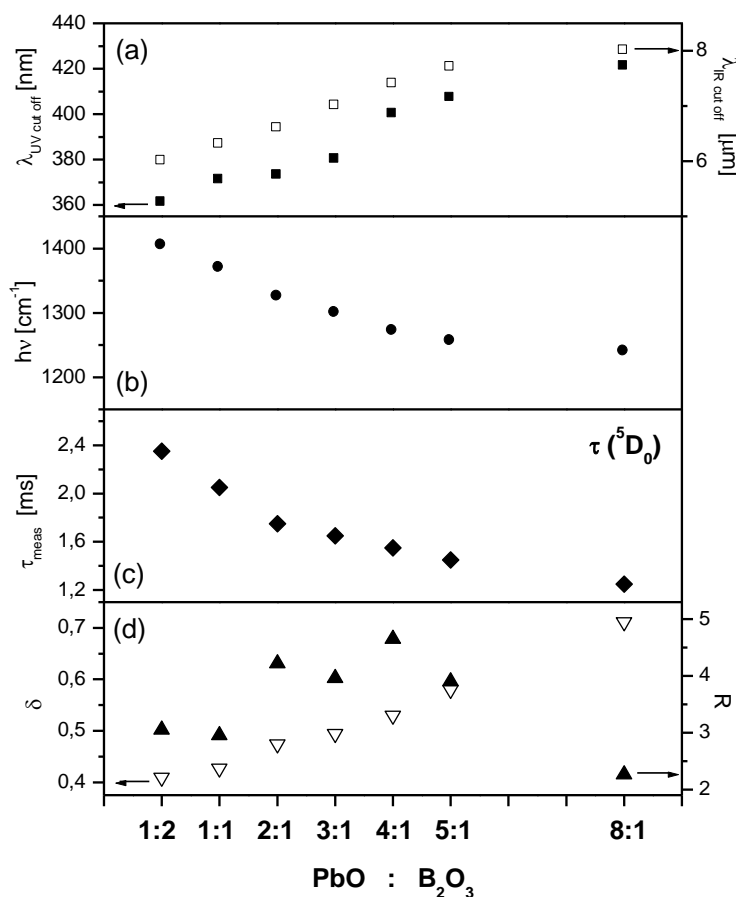
Zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji zachodzącej z poziomu $^5\text{D}_0$ nie spełniają tej nieliniowej zależności. Wzrost stężenia metalu ciężkiego w matrycy tlenkowej powoduje zwiększenie udziału przejść promienistych. Tym samym czas życia poziomu wzbudzonego, zdefiniowany jako odwrotność prawdopodobieństwa przejść promienistych, powinien maleć ze wzrostem stężenia PbO w składzie szkła. Potwierdzeniem tego jest malejąca liniowa zależność kinetyki zaniku luminescencji z poziomu $^5\text{D}_0$ w funkcji $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ (**Rys. 25**). Czas życia tego poziomu maleje z 2.35 ms do 1.25 ms, gdy stosunek $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$ zmienia się od 1:2 do 8:1. Zatem dobór stosunku PbO do B_2O_3 w składzie szkła jest pewnym kompromisem między zakresem przepuszczalności światła w zakresie UV i widzialnym, energią fononową, czasem trwania zaniku luminescencji a jego intensywnością (**Rys. 26**) [10].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 25. Krzywe zaniku emisji z poziomu ⁵D₀ jonu Eu³⁺ w funkcji PbO/B₂O₃ [10].

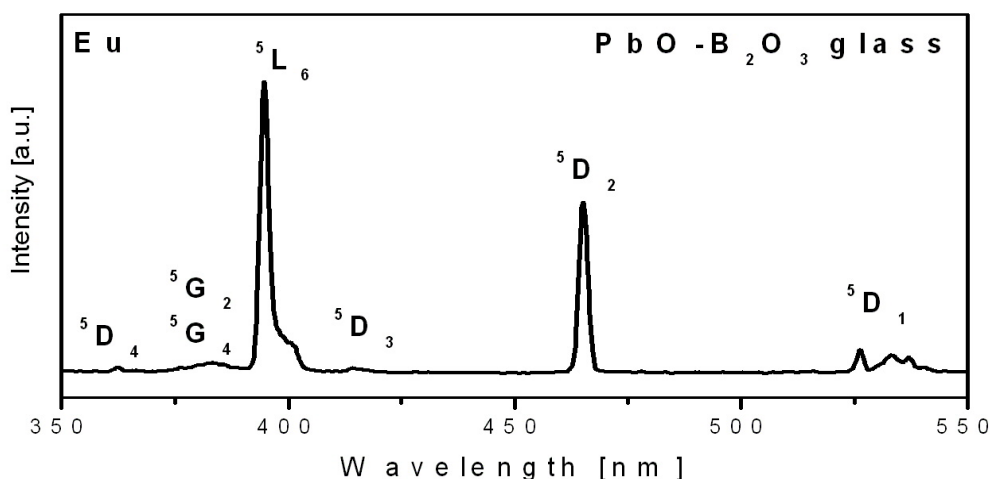


Rys. 26. Zależność parametrów spektroskopowych od stosunku PbO/B₂O₃ [10].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Przeprowadzono analizę Judda-Ofelta dla jonów Eu^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym w układzie $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$. Na podstawie widma wzbudzenia (**Rys. 27**) wyznaczono siły oscylatora przejścia (P_{exp}) dla 6 pasm w szkle ołowiowo-boranowym domieszkowanym Eu^{3+} . Korzystając z teorii Judda-Ofelta obliczono numerycznie siły oscylatora przejść i parametry intensywności Ω_t (**Tabela 4**).



Rys. 27. Widmo wzbudzenia szkła ołowiowo-boranowego domieszkowanego Eu^{3+} [32].

Tabela 4. Eksperymentalne i obliczone siły oscylatora przejść Eu^{3+} w badanym szkle [32].

Poziom	Zakres spektralny [cm ⁻¹]	Siły oscylatora ($\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$)	
		$P_{\text{exp.}}$	$P_{\text{calc.}}$
$^5\text{D}_1$	18850	13.9	13.7
$^5\text{D}_2$	21600	4.7	5.4
$^5\text{D}_3$	24040	3.1	4.0
$^5\text{L}_6$	25300	105	105
$^5\text{G}_2, ^5\text{G}_4$	26400	82	92
$^5\text{D}_4$	27700	3.1	2.4

Przy obliczeniach sił oscylatora przejść dla Eu^{3+} uwzględniono występujący tzw. efekt termiczny, który polega na obsadzeniu się poziomu $^7\text{F}_1$. Ze schematu poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} wynika, że odległość między poziomem podstawowym $^7\text{F}_0$ i najbliższym leżącym poziomem wzbudzonym $^7\text{F}_1$ jest niewielka (około 370 cm⁻¹). Stąd w temperaturze pokojowej oprócz poziomu podstawowego zostaje obsadzony również poziom $^7\text{F}_1$ (na drodze termicznej) i przejścia następują z obu wymienionych poziomów do poziomów wyżej leżących.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

W celu ilościowego określenia udziału przejść z obu poziomów skorzystano z zależności:

$$C_J/C_0 = [g_J/g_0] \exp [-(E_J - E_0)/kT] \quad (6)$$

gdzie: C_0 , C_J i E_0 , E_J – oznacza obsadzenie i energię poziomów 7F_0 i 7F_J ($J = 1, 2, 3$), g_0 , g_J – degenerację stanów 7F_0 i 7F_J ; $g_J/g_0 = (2J_J+1)/(2J_0+1)$, k – stałą Boltzmanna, T – temperaturę, w której następują przejścia ($T = 298$ K).

Przy ograniczeniu ilości stanów 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$) ujętych do obliczeń, wiedząc, że $\sum C_J = 1$, otrzymano następujący rozkład statystyczny obsadzeń $C_J / \sum C_J$ poziomów 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 i 7F_3 : $C_0 = 0.6443$, $C_1 = 0.3244$, $C_2 = 0.0208$, $C_3 = 0.0005$. Oznacza to, że przejścia następują głównie z poziomów 7F_0 (65%) i 7F_1 (32%). Aby otrzymać rzeczywiste (efektywne) siły oscylatora przejść z poziomu 7F_0 , należy uwzględnić efekt termiczny, co sprowadza się do pomnożenia obserwowanych sił oscylatora z poziomu 7F_0 przez wartość 1.53. Otrzymano następujące parametry intensywności: $\Omega_2 = 1.38$, $\Omega_4 = 0.24$, $\Omega_6 = 0.84$ (w 10^{-20} cm^2). Parametrów tych użyto następnie do obliczenia prawdopodobieństw przejść promienistych z poziomów wzbudzonych jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych, odpowiadające im promieniste czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji przedstawiono w **Tabeli 5**. Wyznaczono również pozostałe parametry radiacyjne, takie jak szerokość połowkowa linii spektralnej i przekrój czynny na emisję wymuszoną (**Tabela 6**).

Tabela 5. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych trójwartościowych jonów Eu^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym, odpowiadające im promieniste czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji [32].

Przejście	PbO:B ₂ O ₃ = 4:1			
	λ [nm]	A_J [s ⁻¹]	τ_{rad} [ms]	β
${}^5D_0 - {}^7F_6$	803	2	4.34	0.01
7F_4	702	8		0.03
7F_2	618	165		0.72
7F_1	593	55		0.24

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

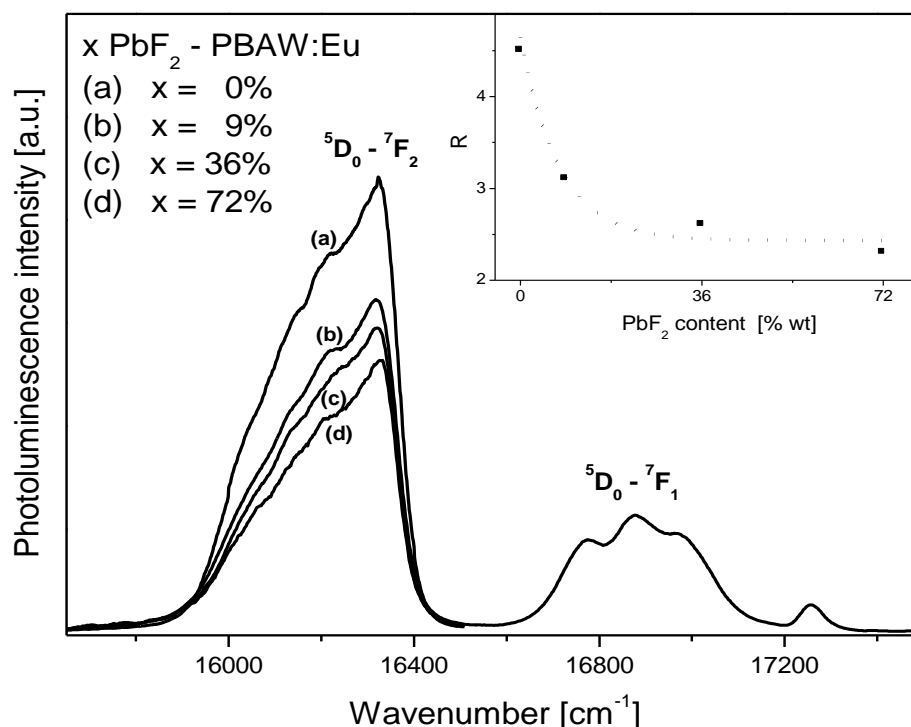
Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 6. Parametry radiacyjne jonów Eu^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym [32].

Przejście	$\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$				
	λ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	τ_{meas} [ms]	η [%]	$\sigma_{\text{em}} [10^{-22} \text{ cm}^2]$
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$	593	12.0	1.65	38	2.04
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$	618	10.1			9.13
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$	702	11.7			0.60
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_6$	803	-			-

Przedstawione powyżej parametry spektroskopowe są podstawą oceny przydatności badanych materiałów w optoelektronice. W szczególności duże wartości przekroju czynnego na emisję oraz współczynnika rozgałęzienia luminescencji uzyskane dla przejścia $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ (618 nm) jonu Eu^{3+} , świadczą o potencjalnej możliwości zastosowania tego materiału jako czerwonego emitera.

Określono wpływ stężenia PbF_2 na właściwości emisyjne związane z przejściem $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ (618 nm) jonu Eu^{3+} . Tlenek ołowiu został częściowo lub całkowicie zastąpiony przez fluorek ołowiu. Widma emisyjne jonu Eu^{3+} w szkłe tlenkowo-fluorkowym przedstawiono na **Rysunku 28**.



Rys. 28. Widma emisyjne szkła domieszkowanego Eu^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 [15].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Wprowadzenie jonów fluorkowych wpływa znacząco na zmiany lokalnego pola wokół jonów aktywatora (Eu^{3+}). Wpływ tych jonów jest dominujący na grupy PbO_4 powodując zmniejszenie się ilości grup BO_4 z niezwiązanymi atomami tlenu. Konsekwencją spektroskopową jest obniżenie kowalencyjności i symetrii położenia jonów aktywatora. W związku z tym intensywność emisji związanej z przejściem $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ jonu Eu^{3+} maleje ze wzrostem stężenia PbF_2 w układzie.

Całkowite zastąpienie PbO przez fluorek ołowiu powoduje obniżenie maksymalnych drgań tej matrycy z 1320 do 1257 cm^{-1} i niewielkie wydłużenie czasu życia poziomu $^5\text{D}_0$ z 1.65 do 1.85 ms. Intensywność przejścia $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} drastycznie maleje, co uwidacznia się w zmianie współczynnika intensywności fluorescencji R (**Tabela 7**). Wprowadzenie fluorku ołowiu do badanej matrycy szklistej poprzez częściowe lub całkowite zastąpienie PbO jest niekorzystne z punktu widzenia zastosowania tego układu jako materiału emitującego światło w zakresie widzialnym (czerwonym) [15].

Tabela 7. Wpływ PbF_2 na parametry spektroskopowe szkła [15].

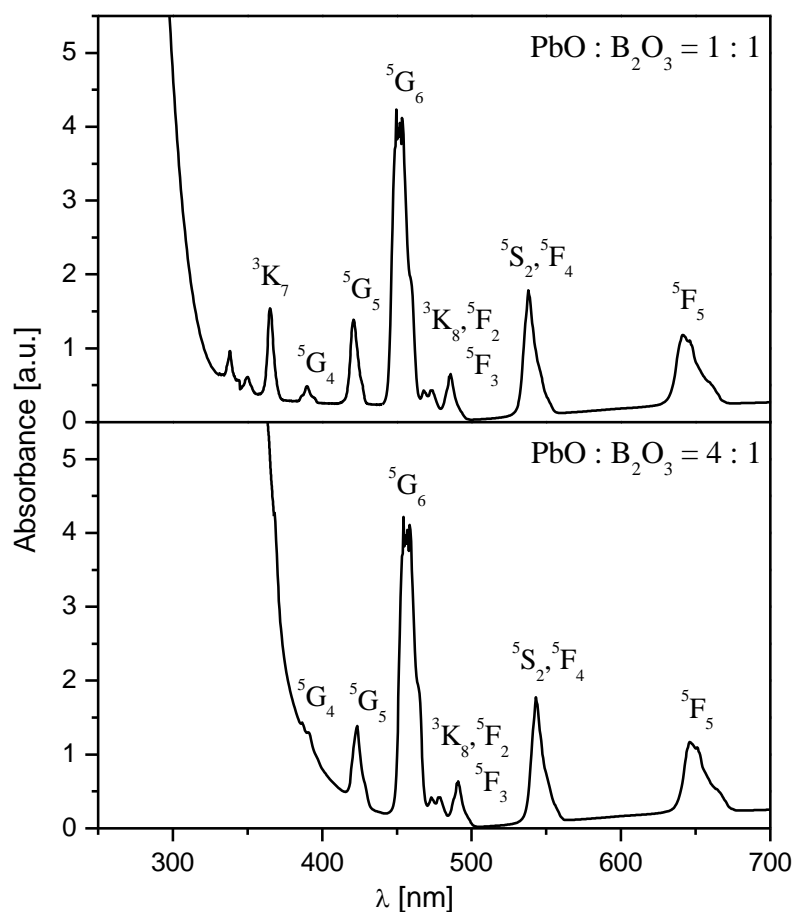
Stężenie PbF_2 [wt%]	Energia fononowa [cm^{-1}]	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ [R]	τ [ms]
0	1320	4.65	1.65
9	1295	3.10	1.70
36	1276	2.65	1.75
72	1257	2.30	1.85

Podrozdział 2.1.2. Holm

Zbadano właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Ho^{3+} , w których stosunek PbO do B_2O_3 wynosił 1:1 i 4:1. Ze wzrostem stężenia PbO przesuwają się zakres przepuszczalności światła w stronę dłuższych fal i zwiększają się w sposób znaczący szybkości przejść promienistych, co potwierdzają wcześniejsze badania szkieł aktywowanych jonami Eu^{3+} . Niekorzystną cechą wzrostu stężenia PbO w matrycy boranowej jest jedynie nieobecność na widmie dla układu $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ niektórych pasm absorpcyjnych jonów Ho^{3+} , które są maskowane przez absorpcję matrycy lub leżą na jego zboczu (**Rys. 29**).

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



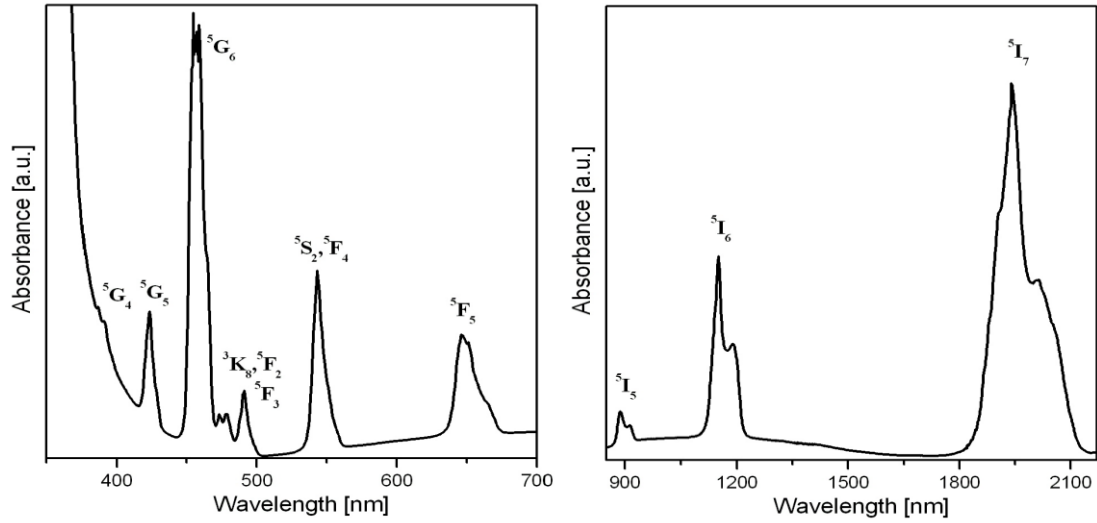
Rys. 29. Widma absorpcji jonów Ho^{3+} dla szkieł w układzie $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$ i $4:1$ [33].

Na podstawie widm absorpcyjnych zarejestrowanych w zakresie widzialnym i podczerwonym (**Rys. 30**) wyznaczono siły oscylatora. Korzystając z teorii Judda-Ofelta obliczono numerycznie siły oscylatora i parametry intensywności Ω_t .

Wartości sił oscylatora wyznaczonych eksperymentalnie i obliczonych dla szkieł aktywowanych Ho^{3+} przedstawiono w **Tabeli 8**. Parametrów intensywności Ω_t użyto do obliczenia prawdopodobieństw przejść promienistych z poziomów wzbudzonych jonów Ho^{3+} . Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych, odpowiadające im promienne czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji przedstawiono w **Tabeli 9**.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 30. Widmo absorpcji jonów Ho^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym ($\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$) [33].

Tabela 8. Eksperymentalne i obliczone siły oscylatora przejść jonów Ho^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym; $\Omega_2 = 2.90$, $\Omega_4 = 2.10$, $\Omega_6 = 1.41$ (10^{-20} cm^2); $\text{rms} = 0.35 \cdot 10^{-6}$ [33].

Poziom	Energia ν [cm^{-1}]	Siły oscylatora	
		$P_{\text{meas.}} (\cdot 10^{-6})$	$P_{\text{calc.}} (\cdot 10^{-6})$
$^5\text{I}_7$	5050	1.520	1.512
$^5\text{I}_6$	8550	0.830	1.107
$^5\text{I}_5$	11100	0.180	0.203
$^5\text{F}_5$	15550	3.400	3.136
$^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$	18600	4.220	4.012
$^5\text{F}_3, (^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8), ^5\text{G}_6$	21400	18.770	18.767
$^5\text{G}_5$	23900	2.740	3.145

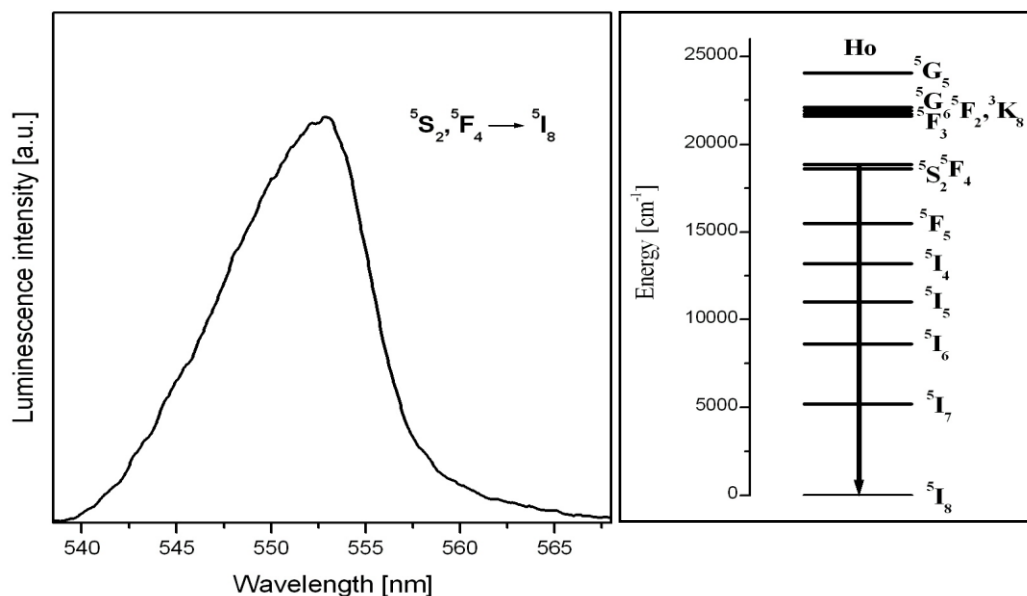
Tabela 9. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych Ho^{3+} , odpowiadające im promieniste czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji [33].

Przejście	ν [cm^{-1}]	A_J [s^{-1}]	A_T [s^{-1}]	τ_{rad} [μs]	β
$(^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2) \rightarrow ^5\text{F}_5$	3050	13			<0.01
$^5\text{I}_5$	7502	226			0.03
$^5\text{I}_6$	10050	451	6801	147	0.08
$^5\text{I}_7$	13550	646			0.09
$^5\text{I}_8$	18083	5465			0.80
$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_5$	4450	13			<0.01
$^5\text{I}_6$	6998	158	3844	260	0.04
$^5\text{I}_7$	10504	730			0.19
$^5\text{I}_8$	15550	2943			0.77
$^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$	2550	10			0.04
$^5\text{I}_7$	6050	135	242	4132	0.56
$^5\text{I}_8$	11100	97			0.40
$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$	3500	28	293	3413	0.10
$^5\text{I}_8$	8550	265			0.90
$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$	5050	110	110	9091	1.00

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Rysunek 31 przedstawia widmo emisyjne, na którym widoczne pasmo przy około 550 nm odpowiada przejściu ($^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$) jonów Ho^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym.



Rys. 31. Widmo emisyjne oraz schemat poziomów energetycznych jonów Ho^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym [33].

Intensywność pozostałych przejść emisyjnych jonów Ho^{3+} w badanym szkle jest zanedbywalnie mała i można je pominąć. Potwierdzeniem tego jest wysoki współczynnik rozgałęzienia luminescencji dla tego przejścia (80%) obliczony z teorii Judda-Ofelta. Wyznaczono również pozostałe parametry spektroskopowe istotne z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice (**Tabela 10**).

Tabela 10. Parametry spektroskopowe dla przejścia ($^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$) Ho^{3+} ($\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$) [33].

Przejście ($^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$)		
Maksimum długości fali	λ_p [nm]	553
Szerokość linii	$\Delta\lambda$ [nm]	9
Szybkość przejścia promienistego	A_J [s^{-1}]	5465
Całkowita szybkość przejść promienistych	A_T [s^{-1}]	6801
Współczynnik rozgałęzienia luminescencji	β [%]	80
Zmierzony czas życia	τ_{meas} [μs]	15
Wydajność kwantowa	η [%]	10
Przekrój czynny na emisję	σ_{em} 10^{20} [cm^2]	2.04

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Mimo krótkiego czasu życia poziomu wzbudzonego (spowodowane wygaszaniem luminescencji przez obecne w układzie grupy OH) i związanej z tym niskiej wydajności kwantowej, uzyskano wysokie wartości przekroju czynnego i współczynnika rozgałęzienia luminescencji, sugerujące potencjalne możliwości zastosowania tego układu jako materiału emitującego światło zielone.

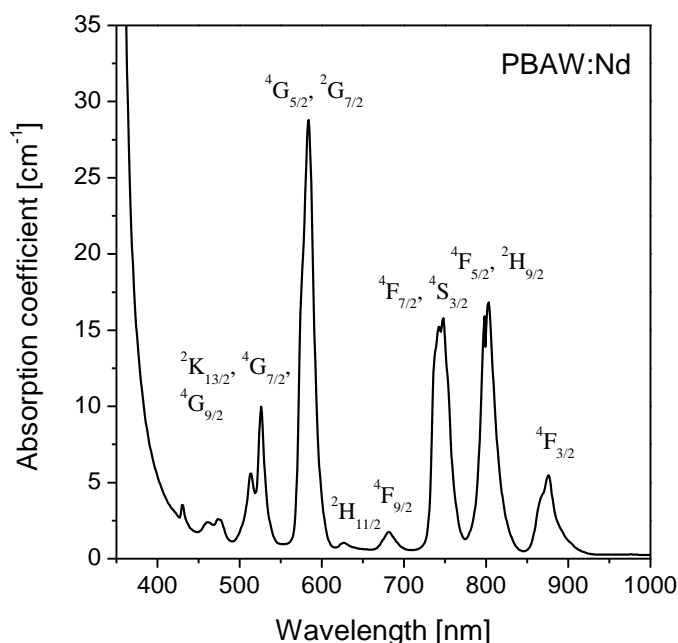
Podrozdział 2.1.3. Neodym

W przeciwieństwie do jonów Ho^{3+} , jon Nd^{3+} posiada najbardziej korzystny ze względów praktycznych układ poziomów z jednym tylko poziomem metastabilnym $^4\text{F}_{3/2}$ pełniącym rolę górnego poziomu laserowego. Wydajność kwantowa tego poziomu zależy w niewielkim stopniu od matrycy, w której znajduje się jon Nd^{3+} , ponieważ najbliższy najniżej leżący poziom wzbudzony $^4\text{I}_{15/2}$ jest odległy o prawie 5000 cm^{-1} . Z powodu tak dużej przerwy obserwuje się jedynie przejścia w zakresie podczerwieni z poziomu $^4\text{F}_{3/2}$ na poziomy niżej leżące $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ i $^4\text{I}_{9/2}$. Wprowadzenie jonów Nd^{3+} do szkieł ołowiowo-boranowych i określenie zachodzących przejść z poziomów wzbudzonych jest ważnym elementem w ocenie przydatności tych materiałów w szeroko pojętej technice laserowej.

Rysunek 32 przedstawia widmo absorpcji jonów Nd^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym, w którym stosunek PbO do B_2O_3 wynosi 4:1. Na widmie widoczne są pasma absorpcyjne, które odpowiadają przejściom z poziomu podstawowego $^4\text{I}_{9/2}$ na poziomy wyżej leżące. W badanych materiałach pasma absorpcyjne o dużej intensywności odpowiadające przejściom ze stanu podstawowego $^4\text{I}_{9/2}$ na $^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ oraz $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ i $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, zlokalizowane są w zakresie spektralnym, odpowiednio: 570 - 610 nm oraz 720 - 850 nm. Współczynnik absorpcji w maksimum tych pasm jest bardzo wysoki. Pasma te zawierają się w szerokim zakresie spektralnym, co sprzyja pompowaniu jonów neodymu w tych matrycach za pomocą klasycznych źródeł pompowania.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 32. Widmo absorpcyjne neodymu w szkle ołowiowo-boranowym [34].

Na podstawie widm absorpcyjnych wyznaczono siły oscylatora przejścia (P_{exp}) dla 6 pasm w badanym szkle domieszkowanym jonami Nd^{3+} . Korzystając z teorii Judda-Ofelta obliczono numerycznie siły oscylatora i parametry intensywności Ω_t . Wartości sił oscylatora wyznaczonych eksperymentalnie i obliczonych dla badanych szkieł domieszkowanych jonami Nd^{3+} przedstawiono w **Tabeli 11**. Parametrów intensywności Ω_t użyto do obliczenia prawdopodobieństw przejść promienistych z poziomów wzbudzonych jonów Nd^{3+} . Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych, odpowiadające im promienne czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji przedstawiono w **Tabeli 12**.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 11. Eksperymentalne i obliczone siły oscylatora przejść Nd^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym; $\Omega_2(t = 2, 4, 6)$: $\Omega_2 = 3.41$, $\Omega_4 = 2.88$, $\Omega_6 = 4.03$ (10^{-20} cm^2) [34].

Poziom	Energia ν [cm^{-1}]	Siły oscylatora		
		P _{zmierz.} ($\cdot 10^{-6}$)	P _{obl.} ($\cdot 10^{-6}$)	Błąd ($\cdot 10^{-6}$)
$^4\text{F}_{3/2}$	11400	2.200	2.040	0.160
$^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$	12450	6.900	7.092	0.192
$^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}$	13430	7.760	7.613	0.147
$^4\text{F}_{9/2}$	14650	0.550	0.588	0.038
$^2\text{H}_{11/2}$	15800	0.180	0.161	0.019
$^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	17100	18.400	18.397	0.003

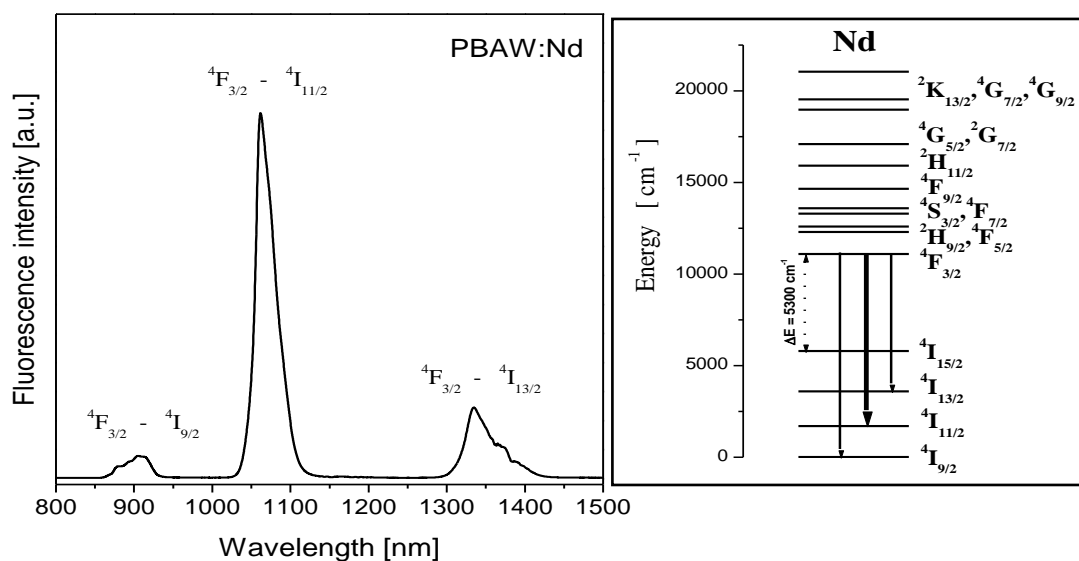
Tablica 12. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych trójwartościowych jonów Nd^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym, odpowiadające im promieniste czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji [34].

Przejście	λ [nm]	A_J [s^{-1}]	τ_{rad} [μs]	β
$^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$	904	1608	233	0.38
$^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$	1061	2197		0.51
$^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{13/2}$	1335	463		0.11
$^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$	1870	22		< 0.01

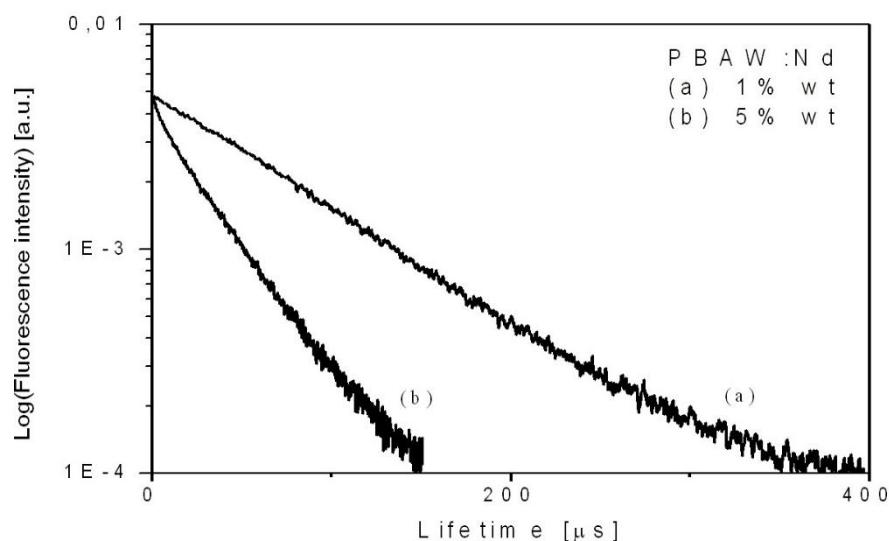
Rysunek 33 przedstawia widmo emisyjne Nd^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym zarejestrowane w temperaturze pokojowej oraz schemat poziomów energetycznych jonów neodymu, który skonstruowano na podstawie widm absorpcji i obliczeń z teorii Judda-Ofelta. Zaobserwowano 3 pasma emisyjne przy około 900, 1060 i 1330 nm, które odpowiadają przejściom $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$ i $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{13/2}$ jonów Nd^{3+} . Czas życia górnego poziomu laserowego $^4\text{F}_{3/2}$ ulega zmniejszeniu z 85 μs do 35 μs , gdy stężenie jonów Nd^{3+} zwiększa się z 1% do 5% (**Rys. 34**). Jest to wynikiem zwiększenia oddziaływania aktywator – aktywator, co w końcowym efekcie prowadzi do stężeniowego wygaszania luminescencji.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 33. Widmo emisyjne oraz schemat poziomów energetycznych jonów Nd^{3+} z zachodzącymi przejściami w szkle ołowiowo-boranowym [34].



Rys. 34. Czasy życia poziomu $^4\text{F}_{3/2}$ jonu neodymu w szkle ołowiowo-boranowym [34].

Na podstawie przedstawionych widm wyznaczono dokładnie położenie pasm i obliczono ich efektywne szerokości połowkowe. Przekrój czynny na emisję wymuszoną obliczono korzystając z zależności:

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} A_J \quad (7)$$

gdzie: A_J – oznacza prawdopodobieństwo przejścia z poziomu $^4\text{F}_{3/2}$ na poziomy $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, λ_p – maksymalną długość fali pasma emisyjnego, n – współczynnik załamania światła, c – prędkość światła, $\Delta\lambda$ - szerokość połowkowa linii.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Największą intensywność linii emisyjnej oraz najkorzystniejsze parametry spektroskopowe zaobserwowano dla przejścia ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ (**Tabela 13**).

Tabela 13. Wartości przekrojów czynnych na emisję wymuszoną dla poszczególnych przejść jonów Nd^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym [34].

Przejście	λ_p [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	σ_{em} [cm ²]
${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$	904	46	0.84×10^{-20}
${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	1061	28	3.58×10^{-20}
${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$	1335	38	1.39×10^{-20}

Uzyskane parametry spektroskopowe są zbliżone do wartości uzyskanych dla podobnych szkieł na bazie metali ciężkich (**Tabela 14**), a nawet przewyższają wartości uzyskane dla niektórych dostępnych, komercyjnych materiałów laserowych [34-38].

Tabela 14. Parametry radiacyjne dla przejścia laserowego ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ ($\lambda = 1.06\mu m$) jonów Nd^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym i innych układach optycznych [38].

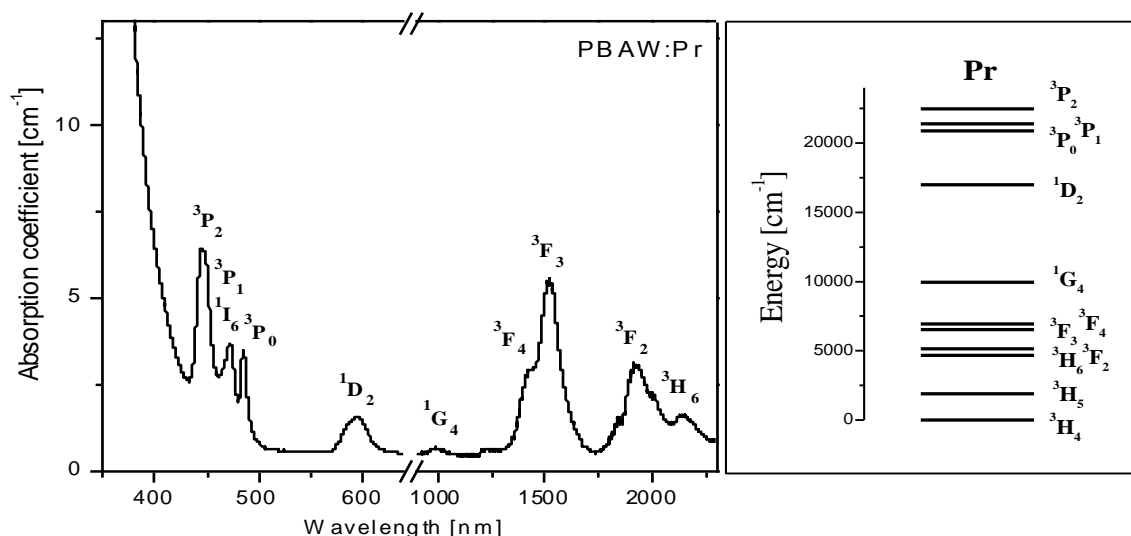
Szkło	σ_{em} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	λ_p [nm]	τ_{rad} [μs]	$\Delta\lambda$ [nm]
Fluorocyrykonowe	3.0	1049	450	26.4
P107	3.9	1054	322	26.5
L-223	3.5	1054	371	27.2
ZBAN	3.2	1048	360	27.8
PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃	3.6	1060	313	30.4
PbO-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -WO ₃	3.58	1061	233	28.0

Podrozdział 2.1.4. Prazeodym

Przeprowadzono analizę widm absorpcyjnych jonów Pr^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym (PbO:B₂O₃ = 4:1) w ramach teorii Judda-Ofelta. **Rysunek 35** przedstawia widmo absorpcyjne i skonstruowany na podstawie tego widma schemat poziomów energetycznych jonów prazeodymu w szkle ołowiowo-boranowym.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 35. Widmo absorpcji jonów Pr^{3+} dla szkieł w układzie $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$ [39].

Na podstawie widma absorpcji i teorii Judda-Ofelta wyznaczono i obliczono numerycznie siły oscylatora przejścia dla 6 pasm i parametry intensywności Ω_t . Parametrów intensywności Ω_t użyto następnie do obliczenia prawdopodobieństw przejść promienistych z poziomów wzbudzonych jonów Pr^{3+} , odpowiadających impromienistych czasów życia oraz współczynników rozgałęzienia luminescencji. Wyniki zamieszczono w **Tabelach 15 i 16**.

Wzbudzenie szkła ołowiowo-boranowego zawierającego niskie stężenie (0.5%) Pr^{3+} (przy braku oddziaływania aktywator - aktywator) w blisko leżące poziomy $^3\text{P}_0$ i $^3\text{P}_1$ ($\lambda = 476 \text{ nm}$) pozwala zarejestrować widmo emisji zawierające dwa pasma, które odpowiadają przejściom $^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_4$ i $^3\text{P}_0 - ^3\text{H}_4$ (**Rys. 36**). Mimo relatywnie dużej przerwy energetycznej między poziomami $^3\text{P}_0$ i $^1\text{D}_2$ (3800 cm^{-1}), poziom $^1\text{D}_2$ zostaje obsadzony w wyniku znacznego udziału relaksacji wielofononowej i wówczas obserwuje się intensywne przejście emisyjne $^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_4$. Intensywność tego przejścia maleje w wyniku wzrostu oddziaływania aktywator - aktywator (następuje poprzez zwiększenie stężenia jonów Pr^{3+}).

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 15. Eksperymentalne i obliczone siły oscylatora przejść jonów Pr^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym; $\Omega_2 = 1.59$, $\Omega_4 = 3.40$, $\Omega_6 = 4.39$ (in 10^{-20} cm^2); $\text{rms} = 1.8 \cdot 10^{-6}$ [39].

Poziom	Energia $\nu [\text{cm}^{-1}]$	Siły oscylatora	
		$P_{\text{meas.}} (\cdot 10^{-6})$	$P_{\text{calc.}} (\cdot 10^{-6})$
${}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$	5000	3.860	3.861
${}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_3$	6800	10.220	10.246
${}^1\text{G}_4$	10030	0.900	0.324
${}^1\text{D}_2$	16850	1.900	1.103
${}^3\text{P}_0$	20618	2.030	2.730
${}^3\text{P}_1, {}^1\text{I}_6$	21170	4.780	4.180

Tabela 16. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych Pr^{3+} , odpowiadające im promieniste czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji [39].

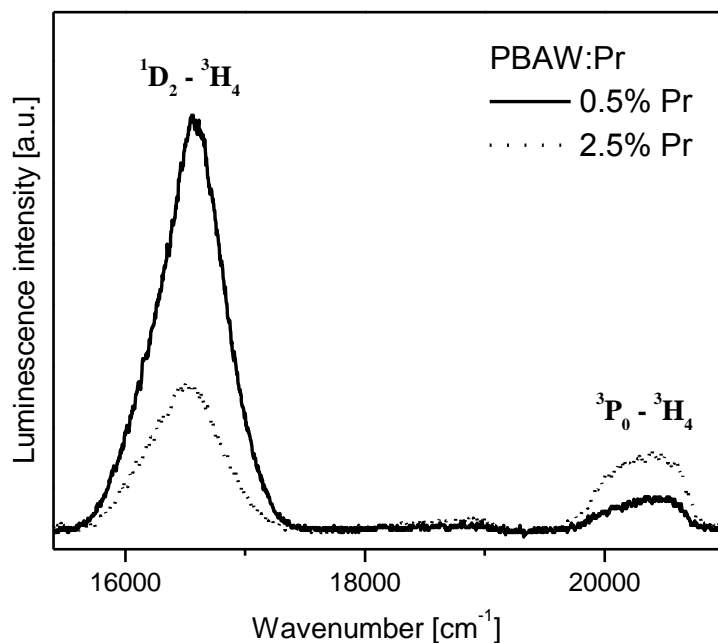
Przejście	$\lambda [\text{nm}]$	$A_J [\text{s}^{-1}]$	$\tau_{\text{rad}} [\mu\text{s}]$	β
${}^3\text{P}_1 - {}^3\text{H}_4$	472	9468	22	0.21
${}^3\text{H}_5$	530	15583		0.34
${}^3\text{H}_6$	611	4080		0.09
${}^3\text{F}_2$	626	2976		0.07
${}^3\text{F}_3$	686	8308		0.18
${}^3\text{F}_4$	705	4709		0.10
${}^1\text{G}_4$	898	487		< 0.01
${}^1\text{D}_2$	2331	10		0.01
${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$	485	26060	21	0.55
${}^3\text{H}_6$	632	6445		0.14
${}^3\text{F}_2$	648	8779		0.18
${}^3\text{F}_4$	734	5324		0.11
${}^1\text{G}_4$	944	877		0.02
${}^1\text{D}_2$	2675	6		< 0.01
${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{H}_4$	592	1357	272	0.37
${}^3\text{H}_5$	686	26		0.01
${}^3\text{H}_6$	828	443		0.12
${}^3\text{F}_2$	856	484		0.13
${}^3\text{F}_3$	973	116		0.03
${}^3\text{F}_4$	1012	871		0.24
${}^1\text{G}_4$	1460	378		0.10

W wyniku procesu stężeniowego wygaszania luminescencji następuje zmiana wzajemnych relacji intensywności przejść ${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{H}_4$ i ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$. Całkowicie inną sytuację obserwuje się dla szkieł fluorkowych na bazie InF_3 , gdzie udział relaksacji wielofononowej jest raczej mało prawdopodobny i obsadzenie poziomu ${}^1\text{D}_2$ następuje w procesach relaksacji krzyżowej w wyniku oddziaływania typu aktywator-aktywator (**Rys. 37**). Konsekwencją tego są różniące się zmierzone i obliczone czasy życia poziomu ${}^1\text{D}_2$ (**Rys. 38**). Intensywne wygaszanie luminescencji i silna zależność stężeniowa

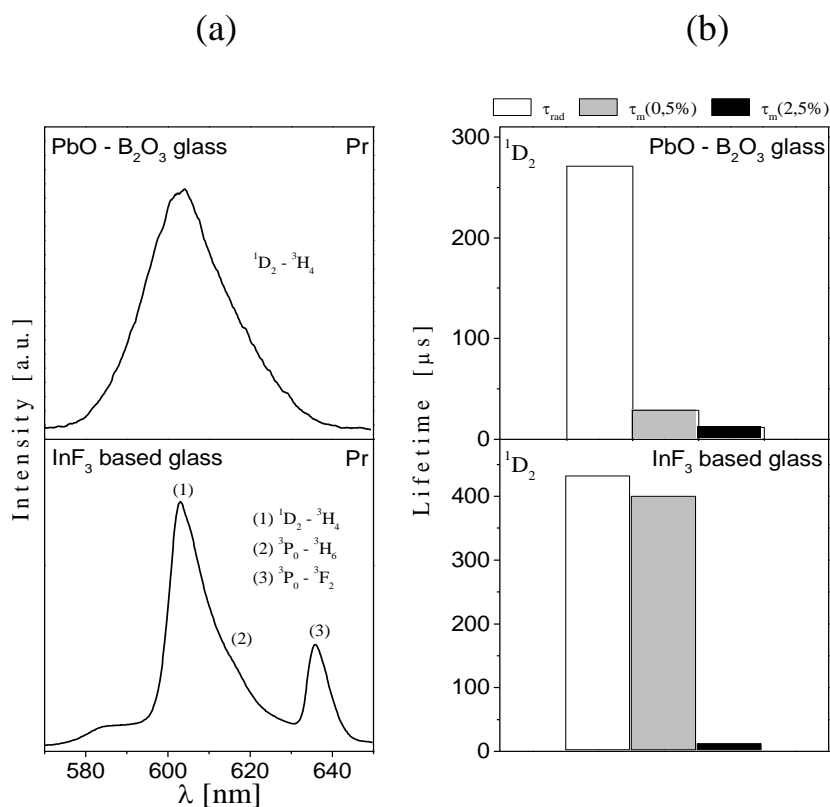
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

świadczą o dużym udziale występowania procesu niepromienistego przekazywania energii wzbudzenia w badanej matrycy.



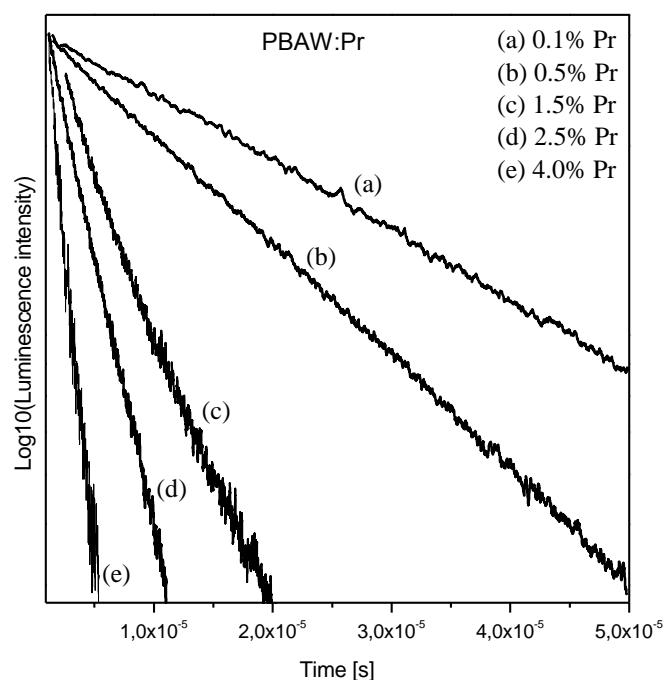
Rys. 36. Pasma emisyjne odpowiadające przejściom $^1D_2 - ^3H_4$ i $^3P_0 - ^3H_4$ jonów Pr^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym [39].



Rys. 37. Pasma emisyjne odpowiadające przejściu $^1D_2 - ^3H_4$ (a) i czasy życia poziomu 1D_2 (b) jonu Pr^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym i fluorkowym [40].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 38. Krzywe zaniku emisji ze stanu 1D_2 Pr^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym [39].

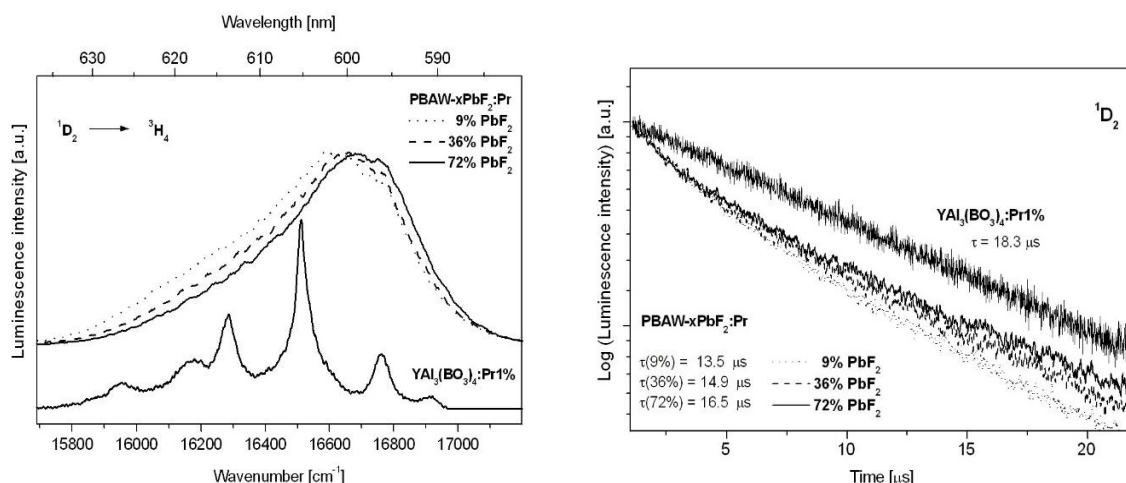
Tabela 17. Położenie pasm absorpcyjnych $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ i emisyjnych $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ jonu Pr^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 [41].

PbF ₂ x [wt %]	Energia [cm ⁻¹]	
	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$
0	16850	16575
9	16877	16602
36	16909	16658
72	16913	16689

Określono wpływ PbF_2 na właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Pr^{3+} . Stwierdzono przesunięcie pasm, zarówno absorpcyjnych jak i emisyjnych, w stronę krótszych fal (**Tabela 17**), zawężenie szerokości linii spektralnych (dla przejścia $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$: $\Delta v_{eff} = 680, 610$ i 590 cm⁻¹ dla 9, 36 i 72 wag % PbF_2) oraz wydłużenie czasu zaniku luminescencji ze wzrostem stężenia PbF_2 w składzie szkła, co jest wynikiem znacznego wzrostu udziału wiązania kowalencyjnego pomiędzy Pr^{3+} a ligandami (O^{2-} , F^-). Ponadto znaczny udział w efekcie związanym z przesunięciem linii spektralnych jonów Pr^{3+} ma położenie i sfera koordynacji nisko leżącego pasma związanego z przeniesieniem ładunku. Czas życia poziomu 1D_2 nieznacznie odbiega od wartości uzyskanej dla kryształu boranowego $YAl_3(BO_3)_4$ domieszkowanego jonami Pr^{3+} (**Rys. 39**).

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

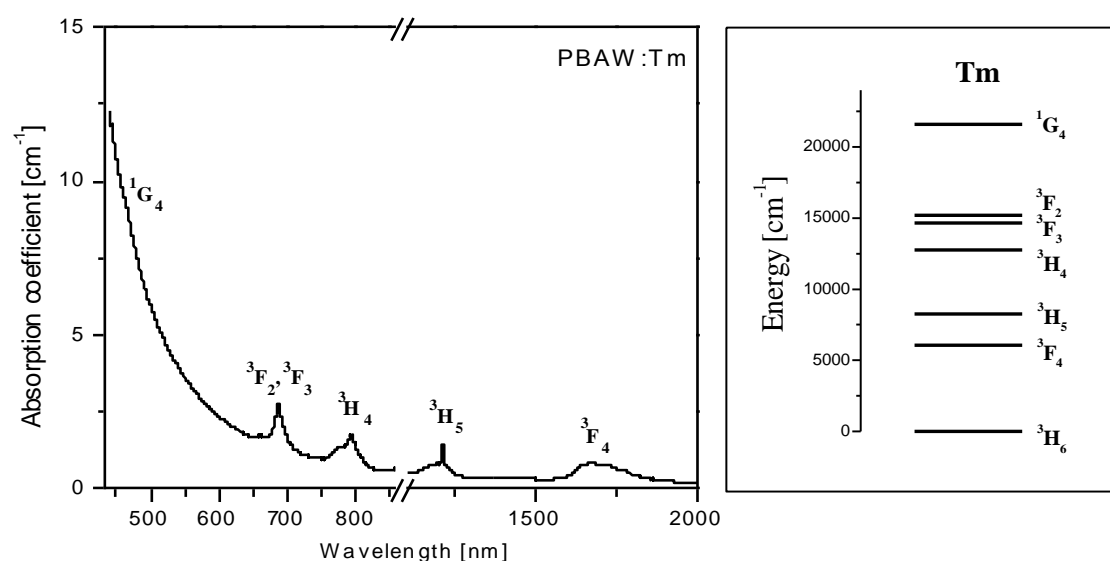
Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 39. Widma luminescencji i krzywe zaniku z poziomu 1D_2 Pr^{3+} w funkcji PbF_2 [41].

Podrozdział 2.1.5. Tul

Zbadano właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Tm^{3+} , w których stosunek PbO do B_2O_3 wynosił 4:1. Zarejestrowano widmo absorpcji jonów Tm^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym (**Rys. 40**). Na widmie widoczne są pasma absorpcyjne, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego 3H_6 na stany wyżej leżące. Wyniki pomiarów absorpcji wykorzystano do obliczenia prawdopodobieństwa przejść promienistych w ramach teorii Judda-Ofelta (**Tabela 18**, **Tabela 19**) [39].



Rys. 40. Widmo absorpcji jonów Tm^{3+} dla szkieł w układzie $PbO:B_2O_3 = 4:1$ [39].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 18. Eksperymentalne i obliczone siły oscylatora przejść jonów Tm^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym; (*) $\Omega_2 = 2.93 \pm 0.42$, $\Omega_4 = 0.58 \pm 0.35$, $\Omega_6 = 1.60 \pm 0.10$ (10^{-20} cm^2); rms = $6.4 \cdot 10^{-8}$. (**) $\Omega_2 = 2.92 \pm 0.16$, $\Omega_4 = 0.59 \pm 0.14$, $\Omega_6 = 1.55 \pm 0.04$ (10^{-20} cm^2); rms = $1.8 \cdot 10^{-8}$ [39].

Stan	Energia $\nu [\text{cm}^{-1}]$	Siły oscylatora					
		(*)			(**)		
		$P_{\text{meas.}}$ ($\cdot 10^{-6}$)	$P_{\text{calc.}}$ ($\cdot 10^{-6}$)	ΔP ($\cdot 10^{-6}$)	$P_{\text{meas.}} (\cdot 10^{-6})$	$P_{\text{calc.}} (\cdot 10^{-6})$	ΔP ($\cdot 10^{-6}$)
$^3\text{F}_4$	5800	2.240	2.247	0.007	2.240	2.237	0.003
$^3\text{H}_5$	8400	2.090	1.927	0.163	-	-	-
$^3\text{H}_4$	12650	3.130	3.193	0.063	3.130	3.133	0.003
$^3\text{F}_2, ^3\text{F}_3$	14650	4.320	4.442	0.122	4.320	4.319	0.001
$^1\text{G}_4$	21900	0.520	0.657	0.137	0.520	0.656	0.136

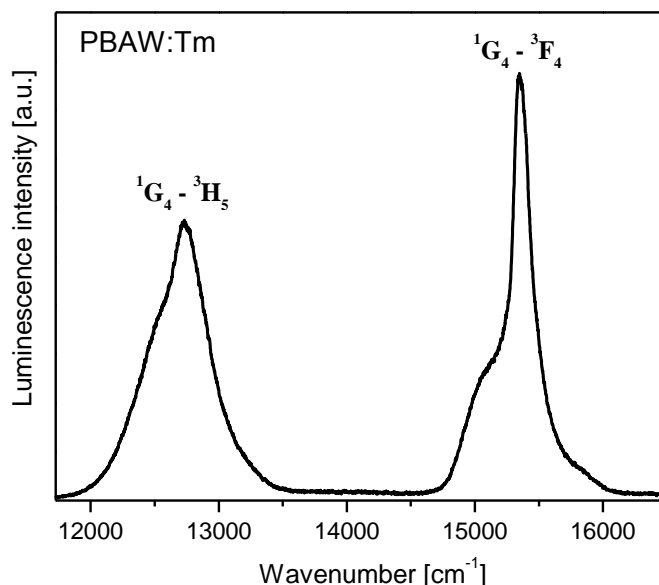
(*) z uwzględnieniem poziomu $^3\text{H}_5$ (**) z pominięciem poziomu $^3\text{H}_5$

Tabela 19. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych Tm^{3+} , odpowiadające im promieniste czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji [39].

Przejście	$\lambda [\text{nm}]$	$A_J [\text{s}^{-1}]$	$\tau_{\text{rad}} [\mu\text{s}]$	β
$^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$	457	1142	293	0.34
$^3\text{F}_4$	621	298		0.09
$^3\text{H}_5$	741	1447		0.42
$^3\text{H}_4$	1081	469		0.14
$^3\text{F}_3$	1299	35		0.01
$^3\text{F}_2$	1471	22		<0.01
$^3\text{F}_2 - ^3\text{H}_6$	662	1459	387	0.56
$^3\text{F}_4$	1075	771		0.30
$^3\text{H}_5$	1493	340		0.13
$^3\text{H}_4$	4082	17		0.01
$^3\text{F}_3$	11111	-		-
$^3\text{F}_3 - ^3\text{H}_6$	704	3195	276	0.88
$^3\text{F}_4$	1191	118		0.03
$^3\text{H}_5$	1724	291		0.08
$^3\text{H}_4$	6452	25		0.01
$^3\text{H}_4 - ^3\text{H}_6$	791	1853	497	0.92
$^3\text{F}_4$	1460	145		0.07
$^3\text{H}_5$	2353	15		0.01
$^3\text{H}_5 - ^3\text{H}_6$	1191	404	2457	0.99
$^3\text{F}_4$	3846	3		0.01
$^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$	1724	275	3636	1.00

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

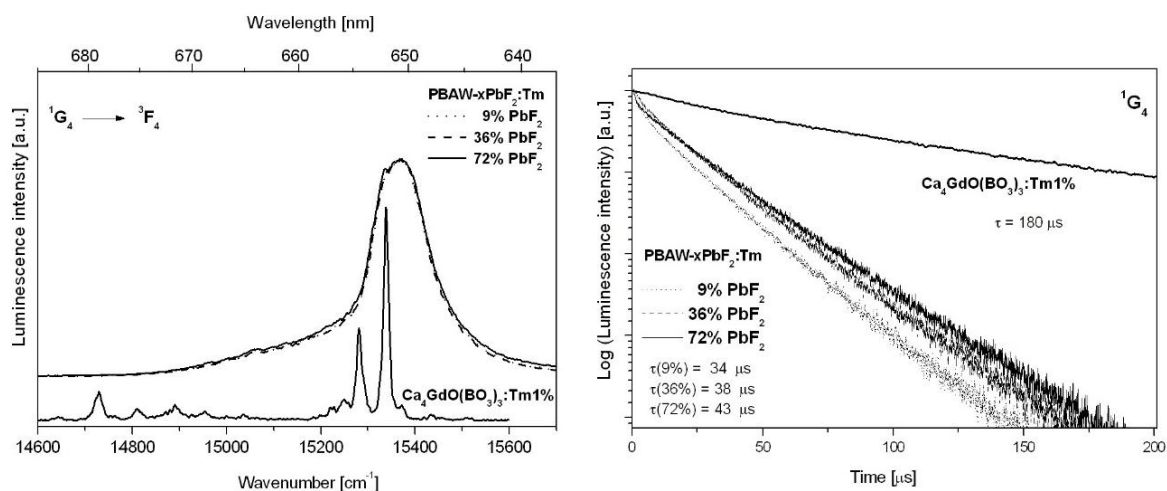
Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 41. Emisja odpowiadająca przejściom ${}^1G_4 - {}^3H_5$ i ${}^1G_4 - {}^3F_4$ jonów Tm^{3+} [39].

Zarejestrowano widmo luminescencji jonów Tm^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym, na którym widoczne są przejścia ${}^1G_4 - {}^3H_5$ i ${}^1G_4 - {}^3F_4$ (**Rys. 41**).

Przeprowadzono badania właściwości optycznych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Tm^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 . W odróżnieniu od jonów Pr^{3+} , nie zaobserwowano zawężenia linii emisyjnej związanej z przejściem ${}^1G_4 - {}^3F_4$ jonów Tm^{3+} , a przesunięcie linii w stronę krótszych fal nie jest tak mocne jak dla przejścia ${}^1D_2 - {}^3H_4$ Pr^{3+} . Ponadto czas życia poziomu 1G_4 jonów Tm^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym nieznacznie wzrasta ze wzrostem stężenia PbF_2 , ale jest o wiele krótszy niż dla kryształu boranowego $Ca_4GdO(BO_3)_3$ (**Rys. 42**) [41].



Rys. 42. Widma luminescencji i krzywe zaniku z poziomu 1G_4 jonów Tm^{3+} w funkcji PbF_2 [41].

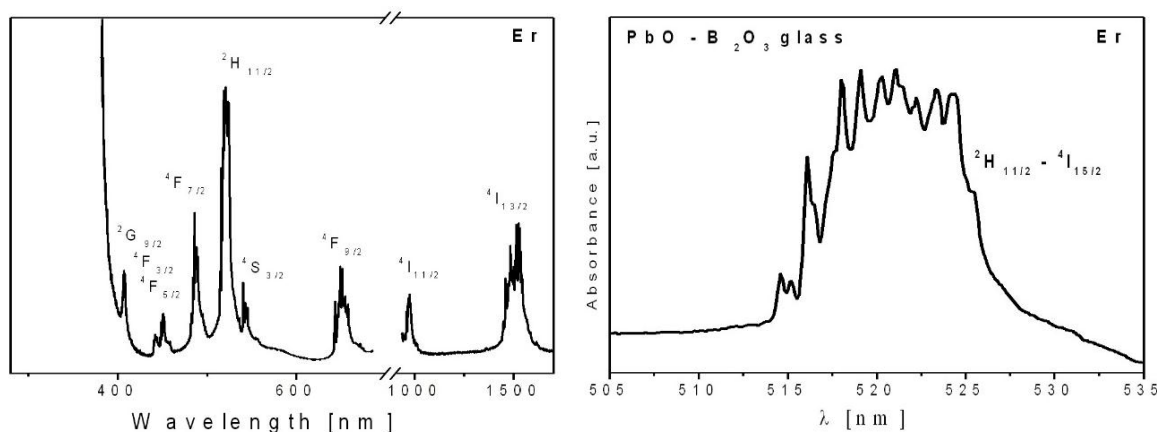
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Podrozdział 2.1.6. Erb

Struktura stanów energetycznych trójwartościowych jonów erbu [42-56] umożliwia generowanie światła laserowego w zakresie bliskiej podczerwieni przy 1.5 μm (tzw. trzecie okno telekomunikacyjne) oraz przetwarzanie promieniowania podczerwonego na światło widzialne w szklach ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Er^{3+} .

Zarejestrowano widmo absorpcji jonów Er^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym, w którym stosunek PbO do B_2O_3 wynosi 4:1 (**Rys. 43**). Na widmie widoczne są pasma absorpcyjne, które odpowiadają przejściom z poziomu podstawowego $^4\text{I}_{15/2}$ na poziomy wyżej leżące.



Rys. 43. Widmo absorpcyjne erbu w szkłe ołowiowo-boranowym [40].

W obszarze 500 - 540 nm położone jest pasmo, które odpowiada przejściu $^4\text{I}_{15/2} - ^2\text{H}_{11/2}$. Jest to specyficzne pasmo, określane w spektroskopii optycznej pasmem nadczułym. Pasma to jest bardzo czułe na wszelkie, nawet najmniejsze zmiany otoczenia wokół optycznie aktywnego jonu Er^{3+} . Analizując pasmo nadczułe związane z przejściem $^4\text{I}_{15/2} - ^2\text{H}_{11/2}$ jonów Er^{3+} w tym układzie stwierdza się występowanie rozszczepień Starkowskich, które świadczą o obecności fazy krystalicznej (ErBO_3) w badanym układzie, co ewidentnie potwierdzają metody rentgenowskiej analizy fazowej i spektroskopii w podczerwieni [13].

Na podstawie widm absorpcji wyznaczono siły oscylatora przejść w badanym szkłe aktywowanym Er^{3+} . Obliczono numerycznie siły oscylatora i parametry intensywności Ω_t przy wykorzystaniu teorii Judda-Ofelta. Wyznaczone eksperymentalnie i obliczone siły oscylatora dla szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Er^{3+}

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

przedstawiono w **Tabeli 20**. Parametrów intensywności Ω_t użyto do obliczenia prawdopodobieństw przejść promienistych z poziomów wzbudzonych trójwartościowych jonów erbu. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych, odpowiadające im promieniste czasy życia oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji przedstawiono w **Tabeli 21**.

Tabela 20. Eksperymentalne i obliczone siły oscylatora przejść jonów Er^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym; $\Omega_2 = 3.31$, $\Omega_4 = 1.63$, $\Omega_6 = 1.29$ (10^{-20} cm^2); $\text{rms} = 0.5 \cdot 10^{-6}$ [40].

Poziom	Energia ν [cm^{-1}]	Siły oscylatora ($\cdot 10^{-6}$)		
		PbO – B ₂ O ₃		
		P _{zmierz}	P _{obl}	Błąd
$^4\text{I}_{13/2}$	6650	1.730	1.774	0.044
$^4\text{I}_{11/2}$	10200	0.540	0.781	0.241
$^4\text{I}_{9/2}$	12550	0.340	0.470	0.130
$^4\text{F}_{9/2}$	15300	2.800	2.851	0.051
$^4\text{S}_{3/2}$	18200	0.960	0.658	0.302
$^2\text{H}_{11/2}$	19200	7.700	7.679	0.021
$^4\text{F}_{7/2}$	20500	3.270	2.725	0.545
$^4\text{F}_{5/2}, ^4\text{F}_{3/2}$	22200	1.270	1.273	0.003

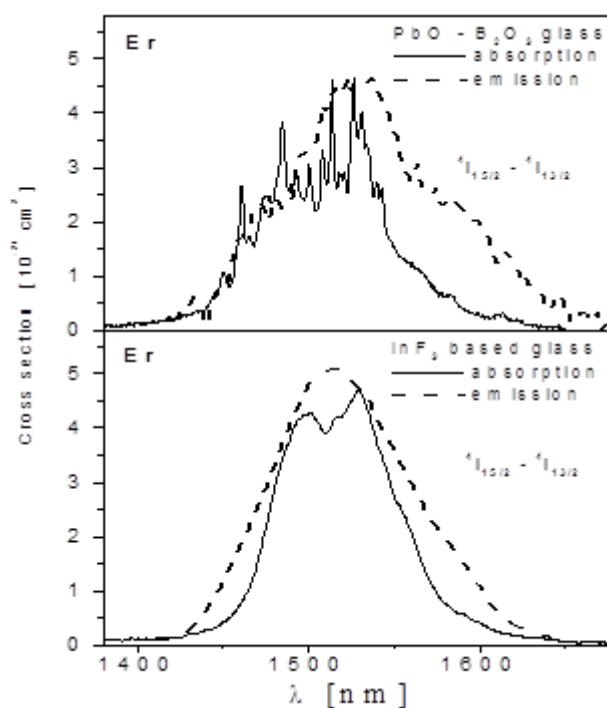
Tabela 21. Obliczone prawdopodobieństwa przejść promienistych jonów Er^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym, odpowiadające im promieniste czasy życia, współczynniki rozgałęzienia luminescencji [40].

Przejście	λ [nm]	PbO – B ₂ O ₃		
		A [s^{-1}]	τ_{rad} [μs]	β
$^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$	549	2200	308	0.68
$^4\text{I}_{13/2}$	866	877		0.27
$^4\text{I}_{11/2}$	1250	67		0.02
$^4\text{I}_{9/2}$	1770	105		0.03
$^4\text{F}_{9/2}$	3448	1		<0.01
$^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$	654	2680	340	0.91
$^4\text{I}_{13/2}$	1156	124		0.045
$^4\text{I}_{11/2}$	1961	129		0.045
$^4\text{I}_{9/2}$	3636	5		<0.01
$^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$	797	297	2513	0.75
$^4\text{I}_{13/2}$	1695	99		0.25
$^4\text{I}_{11/2}$	4255	2		<0.01
$^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$	980	273	3257	0.89
$^4\text{I}_{13/2}$	2817	34		0.11
$^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$	1504	225	4444	1.00

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

W odróżnieniu od innych układów (np. fluorkowych) materiały boranowe należą do ośrodków słabo emitujących światło w zakresie podczerwonym, ze względu na relatywnie wysokie wartości drgań własnych matrycy. Są one powodem znacznego udziału przejść niepromienistych w relaksacji stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} . Przy wzbudzeniu poziomu $^4\text{S}_{3/2}$ następuje szybka niepromienista relaksacja do poziomu $^4\text{I}_{13/2}$, z którego obserwuje się zwykle słabo intensywną emisję przy $1.5\ \mu\text{m}$ odpowiadającą przejściu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonu Er^{3+} . Wprowadzenie tlenku metalu ciężkiego (PbO) do matrycy boranowej obniża drgania matrycy i powoduje wzrost intensywności linii emisyjnej, a ich wielkości są ściśle uzależnione od stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ w składzie szkła. Zarejestrowano emisję w zakresie podczerwieni, która odpowiada głównemu przejściu laserowemu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Nieoczekiwanie zaobserwowano dość intensywną emisję porównywalną ze szkłem fluorkowym na bazie InF_3 , o czym świadczą przybliżone wartości przekrojów czynnych na emisję wymuszoną otrzymane dla obydwu układów (**Rys. 44**). Jedyną różnicą widoczną jest w wartościach czasów życia stanu $^4\text{I}_{13/2}$; o rząd wyższa dla układu fluorkowego. W **Tabeli 22** przedstawiono wybrane parametry radiacyjne dla przejścia $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym i porównano z innymi układami optycznymi [51].



Rys. 44. Przekroje czynne na absorpcję i emisję [40].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

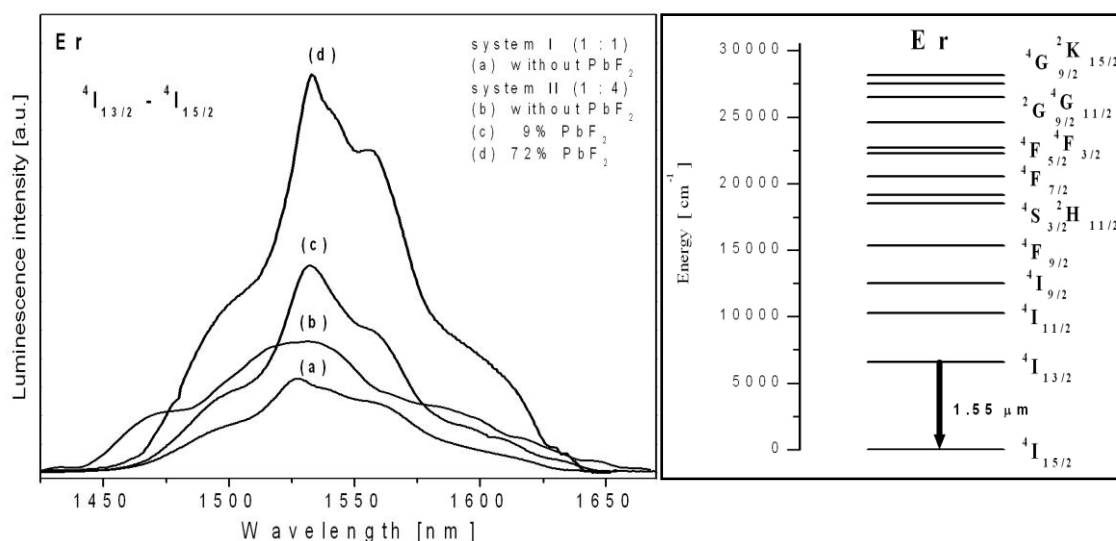
Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 22. Parametry radiacyjne dla przejścia laserowego $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1.5 \mu\text{m}$) jonów Er^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym i innych układach optycznych [51].

Szkoło	$\sigma_{\text{em}} (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\tau_{\text{zmierz}} [\text{ms}]$	n
Ge-Ga-S	1.05	2.9	2.15
ZBLAN	0.58	9.0	1.50
4PB	0.90	1.7	2.27
krzemianowe	0.44	1.2	1.46
fluorindowe	0.52	4.67	1.50
PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃	0.46	0.99	2.20
PbO-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -WO ₃	0.44	0.44	1.92

Przeprowadzono badania emisyjne w zakresie podczerwieni odpowiadające głównemu przejściu laserowemu $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1.5 \mu\text{m}$) jonów Er^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych, w których stosunek PbO do B₂O₃ zmieniał się od 1:2 do 8:1. Najkorzystniejsze parametry (intensywność emisji i czas życia poziomu wzbudzonego $^4I_{13/2}$ Er^{3+}) otrzymano dla układu PbO:B₂O₃ = 4:1, co w pełni potwierdziło wyniki wcześniejszych badań przeprowadzonych dla szkieł ołowiowo-boranowych o różnej zawartości PbO/B₂O₃, aktywowanych jonami Eu^{3+} . Przedstawione poniżej wyniki badań zostały ograniczone do układów tlenkowych i tlenkowo-fluorkowych, w których stosunek PbO:B₂O₃ oraz PbF₂:B₂O₃ wynosi 1:1 i 4:1 [9].

Rysunek 45 przedstawia widma emisji przy $1.5 \mu\text{m}$ odpowiadające przejściu $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} w tlenkowych i tlenkowo-fluorkowych szklach ołowiowo-boranowych. Intensywność linii emisyjnej wzrasta, gdy stosunek PbO/B₂O₃ zmienia się z 1:1 do 4:1.



Rys. 45. Emisja jonów Er^{3+} w funkcji PbO:B₂O₃ (1:1 i 1:4) i stężenia PbF₂ [9].

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 23. Szerokość linii emisyjnej i czas życia dla przejścia laserowego $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} w funkcji $PbO:B_2O_3$ (1:1 i 1:4) i stężenia PbF_2 [9].

Układ	$B_2O_3:PbO+PbF_2$	Stężenie PbF_2 [% wag]	λ_p [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	τ_{meas} [μs]
I	1:1	0	1527	75	295
		9	1528	52	380
		45	1530	56	440
II	1:4	0	1531	97	400
		9	1532	58	615
		72	1533	62	820

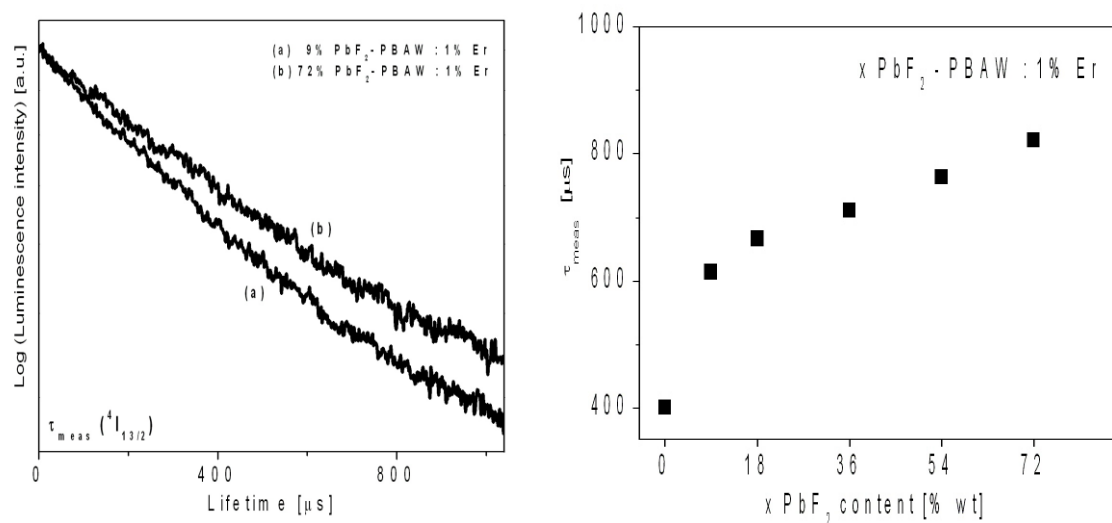
Wzrost intensywności linii emisyjnej przy jednoczesnym jej zawężeniu jest jeszcze bardziej widoczny, gdy tlenek ołowiu zostaje zastąpiony przez fluorek ołowiu (**Tabela 23**).

Przeprowadzono szczegółowe badania kinetyki zaniku emisji ze stanu $^4I_{13/2}$ (Er^{3+}) w funkcji stężenia PbF_2 i aktywatora (Er^{3+}) dla układu $(PbO+PbF_2):B_2O_3 = 4:1$. **Rysunek 46** zawiera jedynie krzywe zaniku luminescencji w obecności małej (9%) i dużej (72%) zawartości PbF_2 w szkłe ołowiowo-boranowym, a szczegółowa zależność czasu życia poziomu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 jest przedstawiona schematycznie. Czas życia poziomu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} monotonicznie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia PbF_2 w składzie szkła. Całkowite zastąpienie PbO przez PbF_2 w układzie 4:1 powoduje dwukrotne wydłużenie czasu zaniku emisji ze stanu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} (**Tabela 23**).

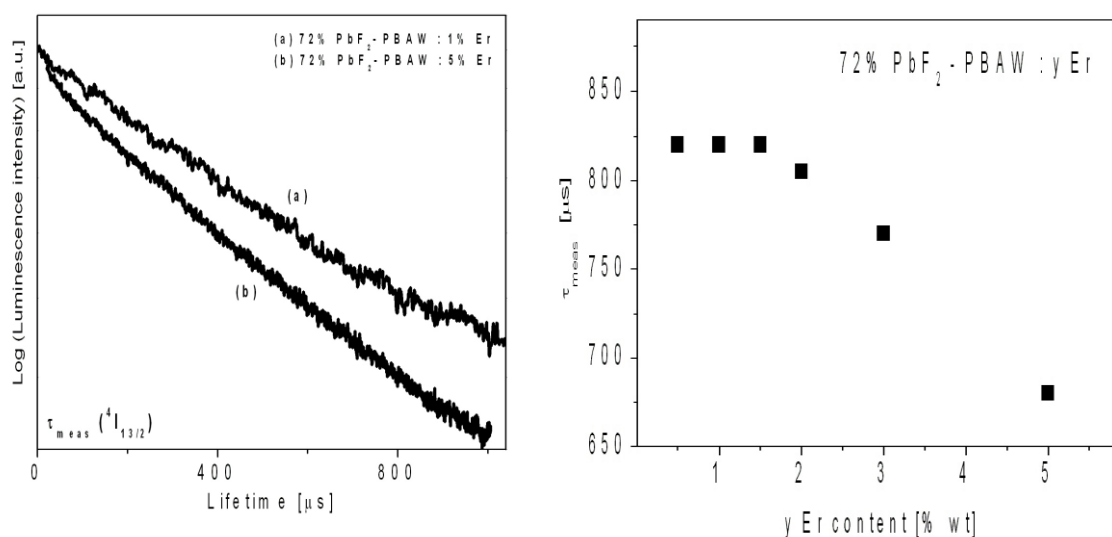
Rysunek 47 przedstawia krzywe zaniku luminescencji dla małego (1%) i dużego (5%) stężenia aktywatora (Er^{3+}) w szkłe ołowiowo-boranowym w układzie $(PbO+PbF_2):B_2O_3 = 4:1$. Podano również schematycznie zależność czasu życia poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} w funkcji stężenia Er^{3+} . Określono optymalne stężenie aktywatora, które powinno zawierać się w przedziale 0.5 – 1.5% wagowych. Powyżej tych wartości obserwuje się gwałtowny spadek intensywności luminescencji, który jest spowodowany wzrostem oddziaływania typu aktywator-aktywator. W konsekwencji wzrost tego oddziaływania prowadzi do stężeniowego wygaszania luminescencji.

II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych



Rys. 46. Zanik luminescencji dla szkła tlenkowo-fluorkowego o małym i dużym stężeniu PbF₂ oraz zależność czasów życia poziomu $^4I_{13/2}$ jonów Er³⁺ w funkcji stężenia PbF₂ [9].



Rys. 47. Zanik luminescencji dla szkła tlenkowo-fluorkowego o małym i dużym stężeniu Er³⁺ oraz zależność czasów życia poziomu $^4I_{13/2}$ jonów Er³⁺ w funkcji stężenia aktywatora [16].

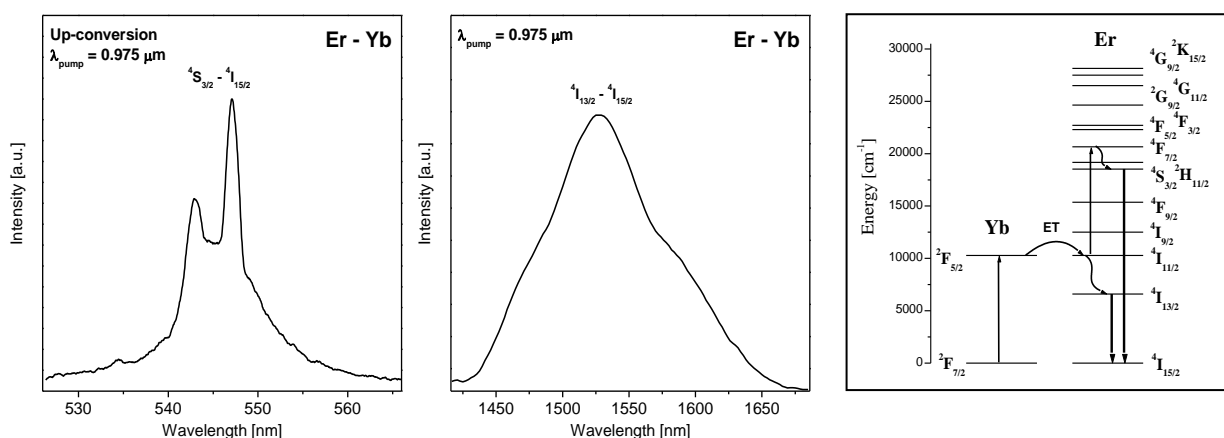
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Rozdział 2.2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców

W przeciwieństwie do układów zawierających pojedynczą domieszkę optycznie aktywną omówionych w poprzednich rozdziałach, informacje na temat właściwości optycznych w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców są bardzo znikome. Poniżej przedstawiono przegląd danych dostępnych w literaturze.

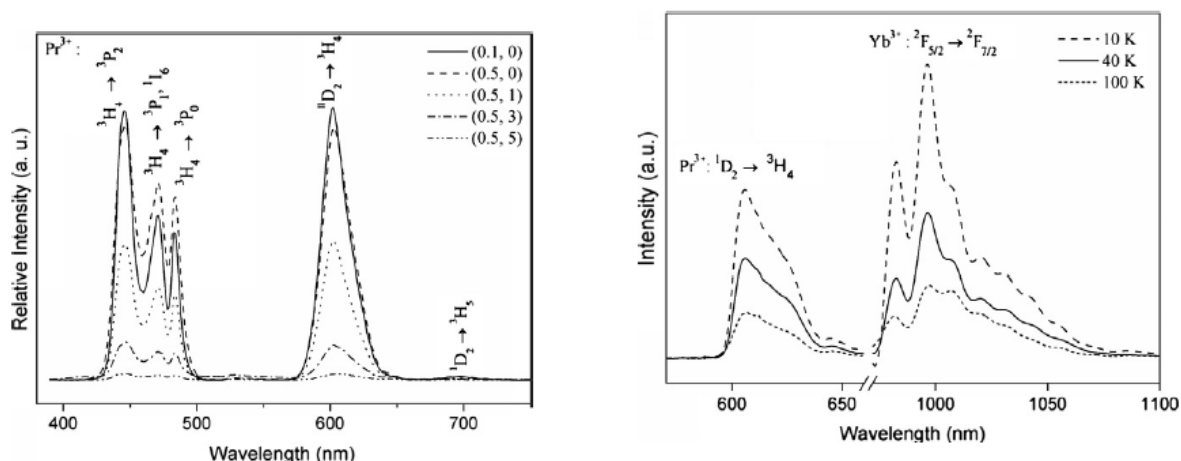
Przeprowadzono badania luminescencyjne dla szkieł ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami Er^{3+} i Yb^{3+} przy wzbudzeniu poziomu $^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+} ($\lambda = 0.975 \mu\text{m}$). Przekazywanie energii wzbudzenia z poziomu $^2\text{F}_{5/2}$ jonu Yb^{3+} do poziomu $^4\text{I}_{11/2}$ jonu Er^{3+} ma w tym układzie charakter rezonansowy. W wyniku tego procesu zarejestrowano dwa pasma emisyjne w zakresie widzialnym przy 545 nm oraz w zakresie podczerwieni przy 1.5 μm . Pierwsze z nich odpowiada przejściu $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} i jest wynikiem procesu konwersji w górę. Drugie pasmo związane jest z przejściem laserowym $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . **Rysunek 48** przedstawia emisję jonów erbu w szkłe ołowiowo-boranowym podczas wzbudzenia jonów iterbu i zachodzące przejścia na schemacie energetycznym. Czas życia poziomu $^2\text{F}_{5/2}$ jonów Yb^{3+} wynosi 710 μs i maleje do 25 μs w obecności jonów Er^{3+} . Wydajność procesu przekazywania energii wzbudzenia obliczona ze wzoru $\eta = 1 - \tau_1/\tau_2$ (gdzie: $\tau_1 = 25 \mu\text{s}$; $\tau_2 = 710 \mu\text{s}$) jest bardzo wysoka i wynosi 96.5% [57].



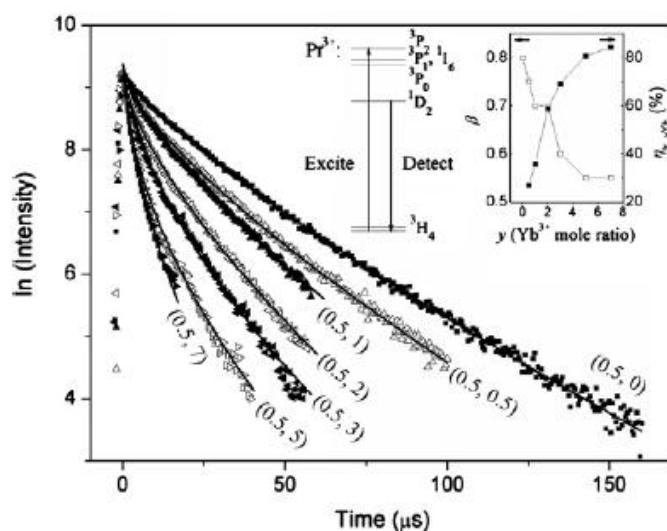
II. CHARAKTERYSTYKA SZKIEŁ OŁOWIOWO-BORANOWYCH

Rozdział 2. Właściwości optyczne szkieł ołowiowo-boranowych

Przeprowadzono badania emisyjne dla szkieł ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami Pr^{3+} i Yb^{3+} przy wzbudzeniu stanu $^3\text{P}_2$ (Pr^{3+}). Widma emisji (**Rys. 49**) i kinetyki ich zaniku (**Rys. 50**) badano w celu stwierdzenia obecności procesu przecinania kwantowego w układzie $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Rys. 49. Widma luminescencji zarejestrowane w szklach ołowiowo-boranowych zawierających jony $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [58].



Rys. 50. Krzywe zaniku emisji w szklach ołowiowo-boranowych z jonami $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [58].

Wyniki jednoznacznie pokazały, że proces przecinania kwantowego ze stanu $^3\text{P}_0$ jonów Pr^{3+} nie jest możliwy w szklach ołowiowo-boranowych ze względu na szybką relaksację niepromienistą ze stanu $^3\text{P}_0$ do stanu $^1\text{D}_2$. Podczas wzbudzenia stanu $^3\text{P}_2$ (Pr^{3+}) długością fali 446 nm obserwuje się bardzo wydajny transfer energii



III. CEL I ZAKRES PRACY

III. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było zbadanie procesów przekazywania energii wzbudzenia między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych. Analiza procesów transferu energii dotyczyła następujących układów: $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ oraz $\text{Tb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$).

Zakres pracy obejmował:

- ❖ syntezę nowych nieorganicznych szkieł ołowiowo-boranowych zawierających trójwartościowe jony lantanowców o różnym stężeniu donora i akceptora,
- ❖ zarejestrowanie widm wzbudzenia i emisji oraz kinetyki jej zaniku w szklach ołowiowo-boranowych,
- ❖ zbadanie właściwości optycznych oraz procesów transferu energii wzbudzenia między jonami lantanowców w otrzymanych szklach,
- ❖ poznanie mechanizmu procesu przeniesienia energii w funkcji stężenia jonów donora i akceptora,
- ❖ określenie wydajności transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 1. Synteza szkieł ołowiowo-boranowych

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 1. Synteza szkieł ołowiowo-boranowych

Opracowano cykl syntezy wieloskładnikowych szkieł ołowiowo-boranowych podwójnie aktywowanych jonami lantanowców. Przeprowadzone liczne eksperymenty pozwoliły na dobór składu chemicznego i optymalnych parametrów syntezy, takich jak temperatura topienia, temperatura wylewania oraz temperatura formy odlewniczej. Na podstawie analizy wielu prób eksperymentalnych dokonano warunków syntezy, wyboru modyfikatorów oraz doboru optymalnych składów chemicznych mieszanin poszczególnych tlenków, ich udziałów procentowych i wzajemnych stosunków.

Przeprowadzono syntezę szkieł ołowiowo-boranowych przy zastosowaniu wysokiej czystości wyjściowych materiałów tlenkowych (99,99%, Sigma-Aldrich). Przed przystąpieniem do ważenia surowców wszystkie przyrządy dokładnie oczyszczano alkoholem metylowym, osuszano i umieszczano w komorach. Komory przed przystąpieniem do pracy również bardzo dokładnie osuszano. W odpowiednio przygotowanej komorze preparatowej odważano poszczególne surowce wyjściowe. Następnie każdą przygotowaną mieszaninę surowców wyjściowych dokładnie ucierano w moździerzu agatowym w celu wstępnego ujednoludnienia. Następnie zestaw przeznaczony do topienia przenoszono w szczelnie zamkniętym pojemniku do komory przeznaczonej do wytopów. Przed przeprowadzeniem wytopu komorę dokładnie osuszano oraz przedmuchiwano argonem. Przygotowany zestaw składników wyjściowych wsypywano do korundowego tygla i następnie umieszczano w piecu. Próbkę ogrzewano do temperatury 850-950⁰C i topiono w ciągłym przedmuchu argonu. Stop wytrzymywano w tej temperaturze w celu ujednoludnienia, a następnie wylewano do mosiężnej formy podgrzanej do odpowiedniej temperatury i dociskano mosiężnym stemplem. Odlane płytki wytrzymywano w tej temperaturze w ciągu godziny, aby wyeliminować naprężenia cieplne. Następnie studzono je do temperatury pokojowej.

Zsyntezowano wieloskładnikowe szkła oparte na tlenkach boru, ołowiu, aluminium, wolframu oraz domieszkach optycznie aktywnych (tlenkach iterbu, tulu, dysprozu, terbu, europu, samaru). W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono kilkadziesiąt wytopów szkieł, które wyselekcjonowano i skierowano do dalszych badań fizykochemicznych i optycznych. Wybrane składy chemiczne otrzymanych szkieł przedstawiono poniżej w **Tabeli 24 (a-d)**.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 1. Synteza szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 24a. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-boranowych zawierających Yb³⁺/Tm³⁺.

Skład chemiczny [% wag]					
PbO	B ₂ O ₃	WO ₃	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃
72	18	3	6.5	0.5	-
72	18	3	2	5	-
72	18	3	6.5	-	0.5
72	18	3	5.5	-	1.5
72	18	3	6	0.5	0.5
72	18	3	5	0.5	1.5
72	18	3	1.5	5	0.5
72	18	3	0.5	5	1.5

Tabela 24b. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-boranowych zawierających Dy³⁺/Tb³⁺.

Skład chemiczny [% wag]					
PbO	B ₂ O ₃	WO ₃	Al ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
72	18	3	6.5	-	0.5
72	18	3	6.5	0.5	-
72	18	3	6	0.5	0.5
72	18	3	5	0.5	1.5
72	18	3	4.5	0.5	2
72	18	3	4	0.5	2.5
72	18	3	3.75	0.5	2.75
72	18	3	3.5	0.5	3
72	18	3	3.25	0.5	3.25
72	18	3	3	0.5	3.5
72	18	3	2	0.5	4.5
72	18	3	1	0.5	5.5
72	18	3	0.5	0.5	6

Tabela 24c. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-boranowych zawierających Tb³⁺/Eu³⁺.

Skład chemiczny [% wag]					
PbO	B ₂ O ₃	WO ₃	Al ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
72	18	3	6.5	-	0.5
72	18	3	6.5	0.5	-
72	18	3	6	0.5	0.5
72	18	3	5	0.5	1.5
72	18	3	5	1.5	0.5
72	18	3	4	1.5	1.5

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 1. Synteza szkieł ołowiowo-boranowych

Tabela 24d. Składy chemiczne szkieł ołowiowo-boranowych zawierających Tb³⁺/Sm³⁺.

Skład chemiczny [% wag]					
PbO	B ₂ O ₃	WO ₃	Al ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
72	18	3	6.9	-	0.1
72	18	3	6.5	-	0.5
72	18	3	6.5	0.5	-
72	18	3	6.4	0.5	0.1
72	18	3	6.25	0.5	0.25
72	18	3	6	0.5	0.5
72	18	3	5.75	0.5	0.75
72	18	3	5.5	0.5	1
72	18	3	5	0.5	1.5
72	18	3	3.5	0.5	3

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 2. Metody badań szkieł ołowiowo-boranowych

Rozdział 2. Metody badań szkieł ołowiowo-boranowych

W celu określenia lokalnej struktury wszystkich otrzymanych układów zastosowano rentgenowską analizę fazową (XRD). Badania przeprowadzono za pomocą dyfraktometru INEL CPS-120, z monochromatycznym promieniowaniem $\text{CuK}_{\alpha 1}$ o długości fali 1.54056 Å dla próbek płaskich nie przekraczających 15 x 10 x 0.5 mm. Wybrane właściwości strukturalne otrzymanych układów zostały także zbadane z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni. Widma FT-IR zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru Nicolet iS50 ATR.

Widma absorpcji zmierzono przy pomocy spektrometru Varian Cary 5000 UV–VIS–NIR (Agilent Technology). Widma wzbudzenia i luminescencji zostały zarejestrowane za pomocą układu laserowego QuantaMaster™, Photon Technology International, Inc. Źródło wzbudzenia stanowiła 75W lampa Xe pracująca w trybie stacjonarnym (do pomiarów widm luminescencji) oraz laser *Opolette*™(HE) 355II+UV (do pomiarów krzywych zaniku luminescencji). Pomiary widm prowadzono przy rozdzielczości spektralnej 0.5 nm. Czasy zaniku luminescencji zmierzono z dokładnością do 2 μs. Wszystkie pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

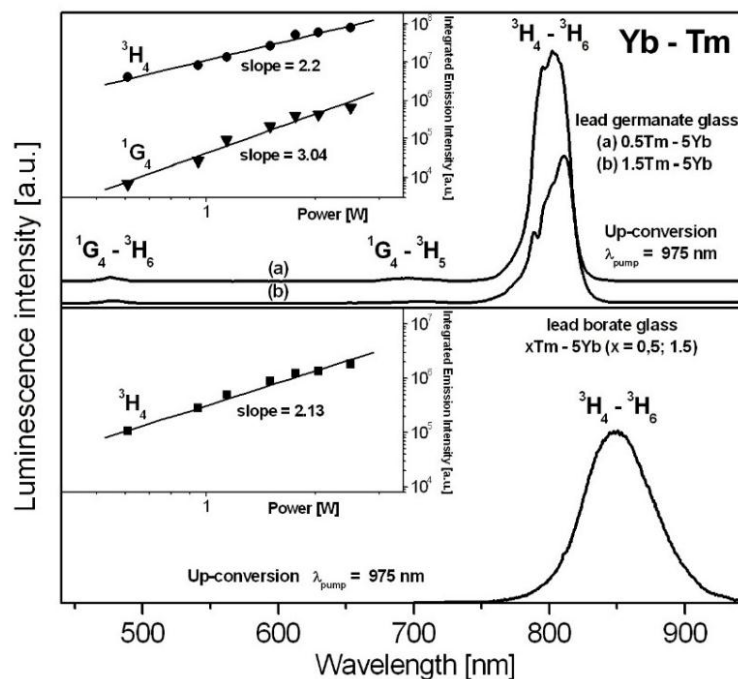
Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Rozdział 3.1. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

Szklą podwójnie domieszkowane jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [60-67] należą do interesujących materiałów optycznych ze względu na strukturę stanów energetycznych jonów Tm^{3+} , która umożliwia przetwarzanie promieniowania podczerwonego na światło widzialne oraz generację światła laserowego w zakresie bliskiej podczerwieni przy około 1800 nm podczas wzbudzenia trójwartościowych jonów Yb^{3+} diodą 975 nm. Relatywnie niski przekrój czynny na absorpcję w szklach domieszkowanych pojedynczo jonami Tm^{3+} w zakresie promieniowania emitowanego przez diodę laserową przy długości fali 800 nm powoduje ograniczenie wydajności pompowania. Trójwartościowe jony Yb^{3+} absorbują znacznie większą część promieniowania pompy (energii wzbudzenia) niż jony Tm^{3+} .

Poniżej przedstawiono wybrane właściwości spektroskopowe jonów Tm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} . Porównano ponadto szklą ołowiowo-boranowe i ołowiowo-germanianowe domieszkowane jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ze względu na ich skrajne właściwości spektroskopowe (**Rys. 53**).

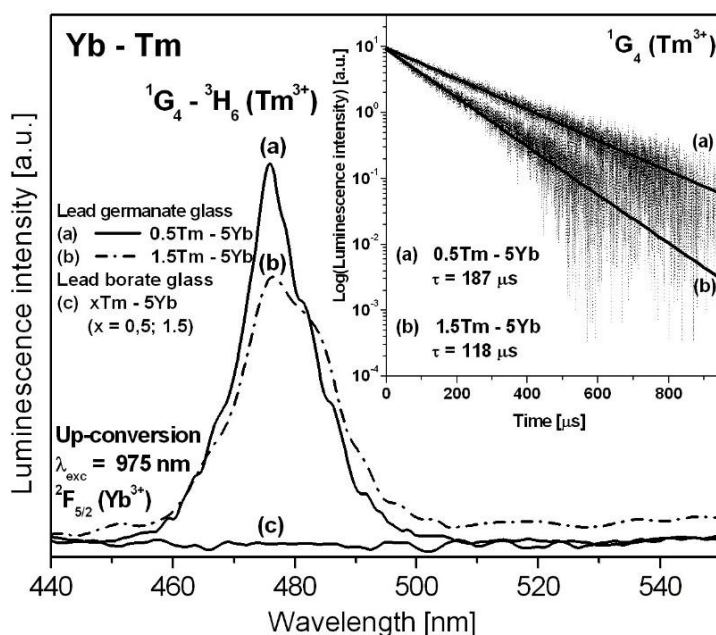


Rys. 53. Widma emisyjne jonów Tm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych i ołowiowo-germanianowych zmierzone na drodze konwersji energii w górę podczas wzbudzenia Yb^{3+} . W górnym lewym rogu zależność intensywności emisji od mocy wzbudzenia.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Rysunek 53 przedstawia widma emisyjne jonów Tm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych i ołowiowo-germanianowych zarejestrowane podczas wzbudzenia Yb^{3+} . W górnych lewych rogach przedstawiono zależność intensywności luminescencji ze stanu $^3\text{H}_4$ i $^1\text{G}_4$ (Tm^{3+}) od mocy wzbudzenia. Z widm emisyjnych zarejestrowanych dla obydwu matryc szklistych wynika, że najbardziej intensywne pasmo położone w zakresie podczerwonym (powyżej 800 nm) odpowiada przejściu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ jonów tulu. W przeciwieństwie do szkła ołowiowo-boranowego, można również zaobserwować w matrycy ołowiowo-germanianowej słabe przejścia emisyjne w zakresie widzialnym. Na **Rysunku 54** wyraźnie widać słabo intensywne pasmo emisyjne w zakresie światła niebieskiego przy długości fali 480 nm, które odpowiada przejściu $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} . Przejścia tego nie obserwuje się dla jonów Tm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych.



Rys. 54. Widma emisyjne w zakresie niebieskim jonów Tm^{3+} (a,b) w szklach ołowiowo-germanianowych podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} . Brak przejścia dla szkła ołowiowo-boranowego (c). W górnym prawym rogu krzywe zaniku emisji ze stanu $^1\text{G}_4$ dla szkła ołowiowo-germanianowego zawierającego niskie (0.5%) oraz wysokie (1.5%) stężenie Tm^{3+} .

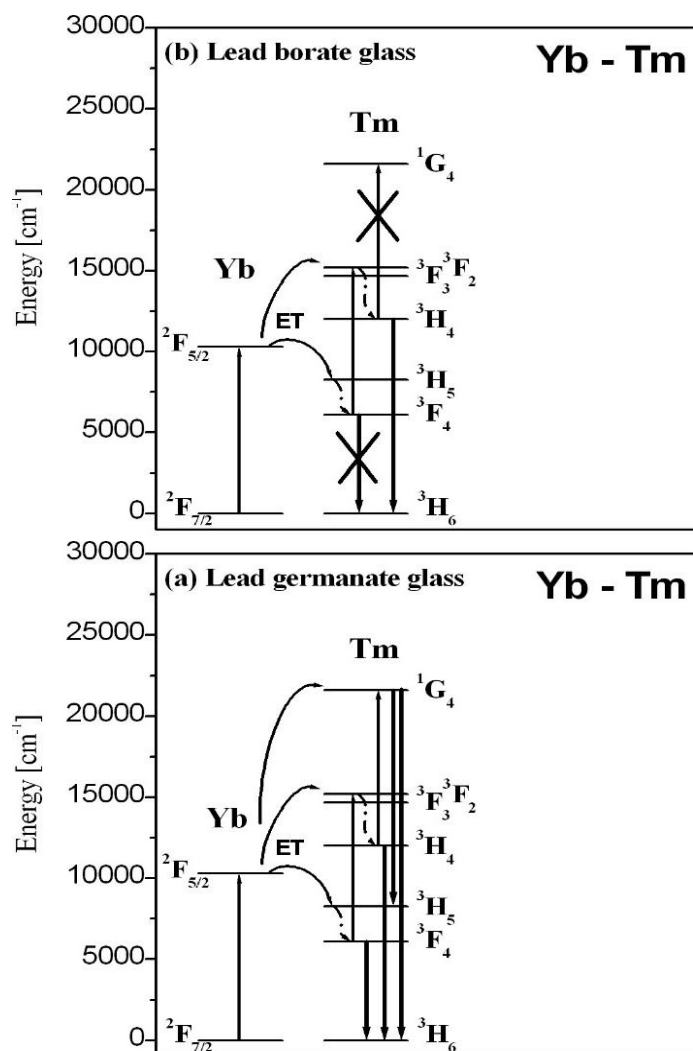
Korzystając z zależności $I_{\text{UPC}} \sim P^n$, wyznaczono logarytmiczną zależność intensywności luminescencji od mocy wzbudzenia dla obydwu przejść $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ oraz $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} w szkło ołowiowo-germanianowym. Współczynniki nachylenia prostej wynoszą odpowiednio 3.04 oraz 2.2, wskazując jednoznacznie na trójstopniowy ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) i dwustopniowy ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) mechanizm tego procesu

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

(patrz **Rys. 53**). Dla szkła ołowiowo-boranowego współczynnik nachylenia prostej wynoszący 2.13 oznacza, że mechanizm procesu związanego z przejściem $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm^{3+}) jest dwustopniowy.

Zarejestrowanie przejść jonów Tm^{3+} podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} jest możliwe dzięki występowaniu dwóch procesów, to jest procesu przeniesienia energii wzbudzenia ze stanu $^2F_{5/2}$ jonu Yb^{3+} do stanu 3H_5 jonu Tm^{3+} oraz procesu konwersji energii w górę, w wyniku którego zostaje obsadzony między innymi wyżej leżący stan 1G_4 jonu Tm^{3+} . Schematy energetyczne jonów Yb^{3+} i Tm^{3+} przedstawiają obydwa zachodzące procesy na **Rysunku 55**. Są różne dla szkła ołowiowo-boranowego i ołowiowo-germanianowego.



Rys. 55. Schematy energetyczne jonów Yb^{3+}/Tm^{3+} z zachodzącymi przejściami w szkło ołowiowo-germanianowym (a) i ołowiowo-boranowym (b).

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

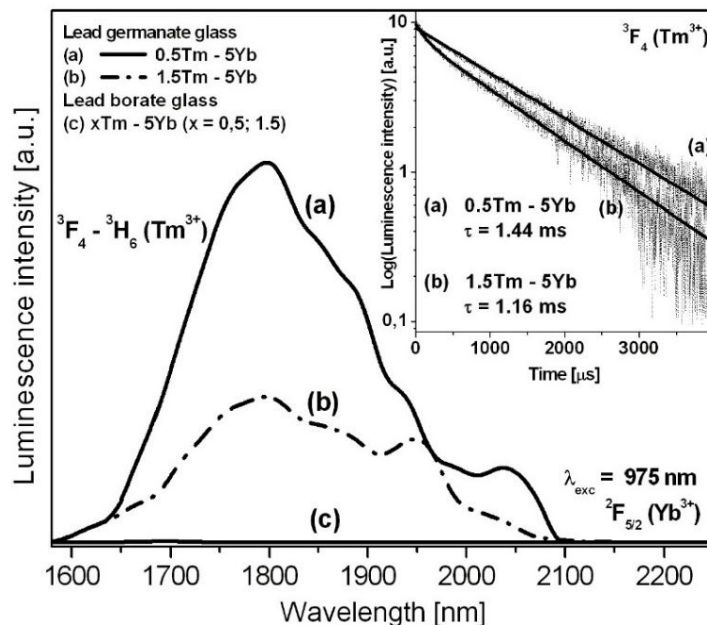
Podczas wzbudzenia diodą laserową emitującą promieniowanie o długości fali 975 nm, zostaje obsadzony stan $^2F_{5/2}$ jonów Yb^{3+} . W pierwszym etapie energia wzbudzenia zostaje przekazana do stanu 3H_5 jonów Tm^{3+} , a następnie na drodze niepromienistej ze stanu 3H_5 do stanu 3F_4 (ze względu na małą przerwę energetyczną występującą między nimi). W drugim etapie zostają obsadzone blisko siebie leżące stany $^3F_{2,3}$ jonów Tm^{3+} . Odległość między stanami $^3F_{2,3}$ a stanem niżej leżącym 3H_4 jest na tyle mała, aby doprowadzić do niepromienistego przekazania energii wzbudzenia i obsadzenia stanu 3H_4 jonów Tm^{3+} . W trzecim etapie zostaje obsadzony stan 1G_4 , z którego obserwuje się przejścia emisyjne do stanu podstawowego 3H_6 jonów Tm^{3+} . W przypadku, gdy stężenie jonów Tm^{3+} jest relatywnie wysokie, obserwuje się przejścia emisyjne z niżej leżących stanów $^3F_{2,3}$ i 3H_4 obsadzonych na drodze relaksacji krzyżowej. Niebieskiego przejścia emisyjnego $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm^{3+}) podczas wzbudzenia Yb^{3+} nie obserwuje się w szklach ołowiowo-boranowych. Zachodzi jedynie dwustopniowa konwersja energii w górę. Dowodem jest obecność pasma emisyjnego przy długości fali około 800 nm, związanego z przejściem $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ jonów Tm^{3+} .

Ze schematu stanów energetycznych trójwartościowych jonów Yb^{3+} i Tm^{3+} wynika, że procesem konkurencyjnym do konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne jest luminescencja w bliskiej podczerwieni Tm^{3+} podczas wzbudzenia Yb^{3+} . Relaksacja między sąsiednimi jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} oraz proces przekazywania energii wzbudzenia w tym układzie pozwala, by energia absorbowana przez trójwartościowe jony Yb^{3+} (stan $^2F_{5/2}$) mogła zostać skutecznie przekazana do jonów Tm^{3+} (stan 3H_5). Jak wspomniano wcześniej, energia wzbudzenia w dalszym etapie tego procesu może relaksować w sposób niepromienisty ze stanu 3H_5 do stanu 3F_4 , z którego obserwuje się przejście laserowe $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ w zakresie bliskiej podczerwieni przy długości fali około 1800 nm. **Rysunek 56** przedstawia widma luminescencji w zakresie podczerwieni, które odpowiadają przejściu laserowemu $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm^{3+}) podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} w szklach ołowiowo-germanianowych. Zależność czasów życia stanu wzbudzonego 3F_4 w funkcji stężenia jonów Tm^{3+} przedstawiono w górnym prawym rogu. Z analizy widm emisyjnych i kinetyki ich zaniku wynika jednoznacznie, że intensywność i szerokość spektralna pasma $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ oraz czas życia stanu 3F_4 zależą istotnie od stężenia jonów Tm^{3+} i obecności Yb^{3+} w składzie szkła ołowiowo-germanianowego. Czas życia stanu 3F_4 jonów Tm^{3+} zwiększa się w obecności

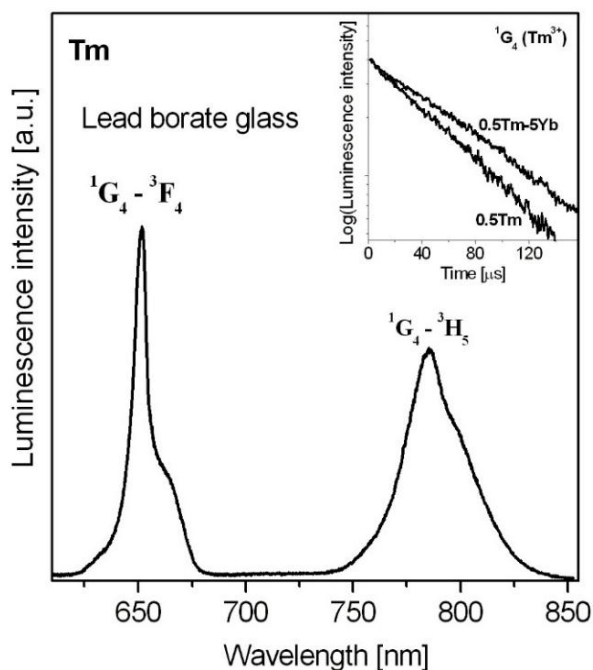
IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Yb^{3+} . Pasma emisyjnego jonów Tm^{3+} przy 1800 nm nie zaobserwowano w szkle ołowiowo-boranowym.



Rys. 56. Widma luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni, odpowiadające przejściu $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} w szklach ołowiowo-germanianowych (a, b). Brak przejścia dla szkła ołowiowo-boranowego (c). Krzywe zaniku emisji ze stanu $^3\text{F}_4$ jonów Tm^{3+} w szklach ołowiowo-germanianowych przedstawiono w górnym prawym rogu.



Rys. 57. Widma emisji w zakresie widzialnym, odpowiadające przejściom ze stanu $^1\text{G}_4$ na niżej leżące stany jonów Tm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowym. Krzywe zaniku emisji ze stanu $^1\text{G}_4$ jonów Tm^{3+} przedstawiono w górnym prawym rogu.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Dalsze badania wykazały, że bezpośrednie wzbudzenie stanu 1G_4 trójwartościowych jonów Tm^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym wywołuje emisję związaną z trzema przejściami: $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ oraz $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$. Wymienione dwa ostatnie przejścia są przedstawione na **Rysunku 57**. Relaksację stanów wzbudzonych określono badając krzywe zaniku emisji dla próbek szkieł zawierających xTm i $xTm-5Yb$ ($x = 0.5, 1.5\%$). Krzywe zaniku luminescencji ze stanu 1G_4 jonów Tm^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym przy braku i obecności jonów Yb^{3+} przedstawiono w prawym górnym rogu **Rysunku 57**. Wprowadzenie jonów Yb^{3+} do badanych szkieł wydłuża zanik luminescencji ze stanu 1G_4 jonów Tm^{3+} . W oparciu o kinetykę zaniku emisji ze stanu 1G_4 trójwartościowych jonów Tm^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym w ramach modelu Inokuti-Hirayama [67] wyznaczono parametry oddziaływania donor-akceptor i krytyczny promień oddziaływania korzystając z poniższych zależności:

$$I(t) = I_0 \exp [-t/\tau_m - \alpha (t/\tau_m)^{3/s}] \quad (8)$$

gdzie: $I(t)$ – intensywność luminescencji po wzbudzeniu impulsowym, τ_m – czas życia donora w nieobecności akceptora, $s = 6$ dla oddziaływania typu dipol – dipol.

Parametr α określa się następującym wzorem:

$$\alpha = 4/3 \pi \Gamma(1-3/s) N_0 R_0^3 \quad (9)$$

gdzie: Γ - funkcja gamma Eulera, N_0 – stężenie akceptora, R_0 – krytyczny promień oddziaływania zdefiniowany jako odległość donor – akceptor, dla której szybkość przekazania energii do akceptora jest równoważna prędkości zaniku emisji donora.

Parametr sprzężenia typu dipol-dipol określa się natomiast z zależności:

$$C_{D-A} = R_0^6 \tau_m^{-1} \quad (10)$$

Przedstawiony powyżej parametr C_{D-A} i zmierzony czas życia emisji τ_m służą do wyznaczenia prawdopodobieństwa transferu energii W_{D-A} z zależności:

$$W_{D-A} = C_{D-A} R_0^{-6} \quad (11)$$

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

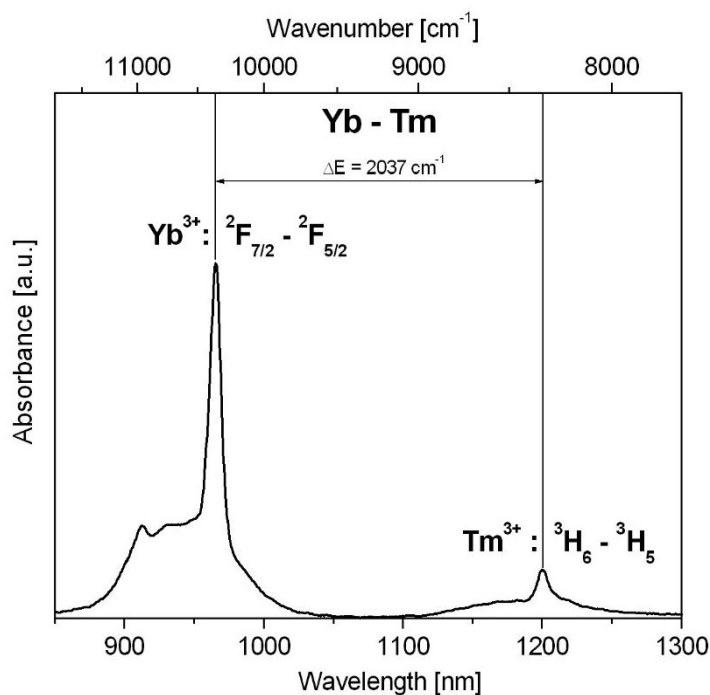
Analiza nieeksponencjalnych krzywych zaniku emisji stanu 1G_4 w ramach modelu Inokuti-Hirayama na podstawie zależności (8-11) pozwoliła wyznaczyć parametr oddziaływania Tm-Yb oraz krytyczny promień oddziaływania. Uzyskano następujące parametry w wyniku dopasowania krzywych zaniku emisji ze stanu 1G_4 dla próbek szkieł xTm-5Yb (gdzie $x = 0.5-1.5\%$): $\alpha = 0.17 \div 0.5$; $C_{da} = 0.17 \div 0.26 [10^{-51} m^6 s^{-1}]$; $W_{da} = 9900 \div 11000 s^{-1}$ oraz $R_0 = 5.0 \div 5.21 \text{ \AA}$. Otrzymane wyniki porównano dla szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jedynie trójwartościowe jony Tm^{3+} [39]. Dla szkieł w nieobecności Yb^{3+} otrzymano poniższe parametry oddziaływania Tm-Tm: $\alpha = 0.1 \div 0.4$; $C_{da} = 0.374 \div 0.515 [10^{-51} m^6 s^{-1}]$; $W_{da} = 13511 \div 28588 s^{-1}$ oraz $R_0 = 5.12 \div 5.5 \text{ \AA}$.

Z dopasowania krzywych zaniku emisji wynika, że oddziaływania między tymi samymi Tm-Tm i różnymi Tm-Yb jonami aktywatora w szkle ołowiowo-boranowym są tego samego rzędu. Wyznaczone wielkości potwierdziły silne sprzężenie między jonami aktywatora w matrycy szkła ołowiowo-boranowego. Parametr oddziaływania donor-akceptor i krytyczny promień oddziaływania są o rząd wielkości mniejsze niż wartości uzyskane dla kryształów boranowych aktywowanych jonami Tm^{3+} [68].

Zachodzi uzasadnione pytanie, co jest powodem braku emisji $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ w zakresie bliskiej podczerwieni przy 1800 nm oraz niebieskiej emisji $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ jonów Tm^{3+} związanej z procesem konwersji energii w górę podczas wzbudzenia Yb^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym. Powodem może być słaba wydajność procesu transferu energii z Yb^{3+} do Tm^{3+} . W przeciwieństwie do układu Yb-Er [69], przekazywanie energii wzbudzenia ze stanu $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) do stanu 3H_5 (Tm^{3+}) ma charakter nierezonansowy, ponieważ pasma absorpcyjne stanu $^2F_{5/2}$ jonu Yb^{3+} ($\lambda = 975 \text{ nm}$) i stanu 3H_5 jonu Tm^{3+} ($\lambda = 1200 \text{ nm}$) są od siebie oddalone (**Rys. 58**). W tym przypadku przekazanie energii wzbudzenia następuje z asystą fononów.

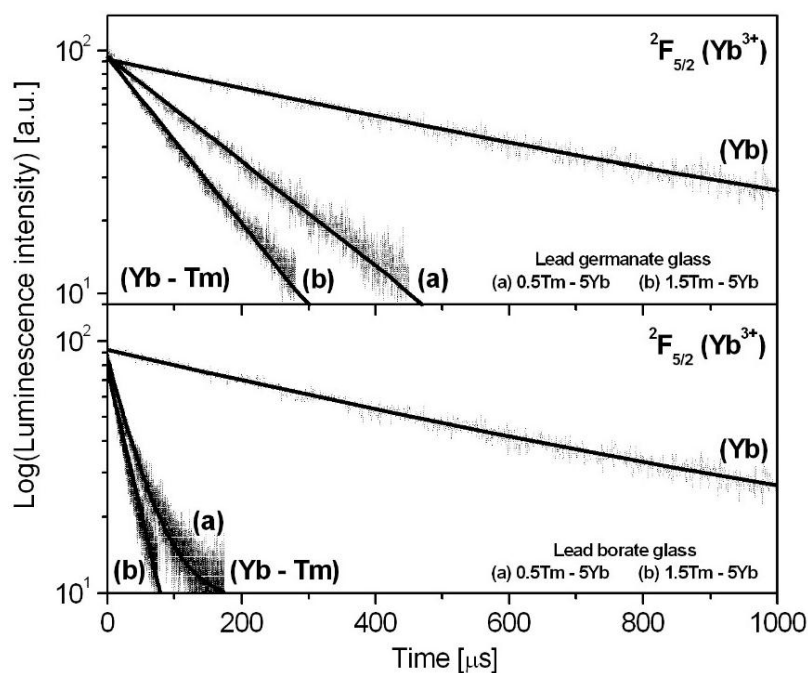
IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych



Rys. 58. Widmo absorpcyjne szkła ołowiowo-boranowego zawierającego Yb³⁺/Tm³⁺.

Mimo to wydajność procesu transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych jest bardzo wysoka, co potwierdzają badania kinetyki zaniku emisji jonów Yb³⁺ przy braku oraz obecności jonów Tm³⁺ w składzie szkła.



Rys. 59. Krzywe zaniku emisji ze stanu $^2F_{5/2}$ (Yb³⁺) przy braku i obecności jonów Tm³⁺ w szklach ołowiowo-boranowych i ołowiowo-germanianowych.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Na **Rysunku 59** przedstawiono krzywe zaniku emisji ze stanu $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) w szklach ołowiowo-boranowych i ołowiowo-germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Yb^{3+} oraz podwójnie jonami Yb^{3+}/Tm^{3+} .

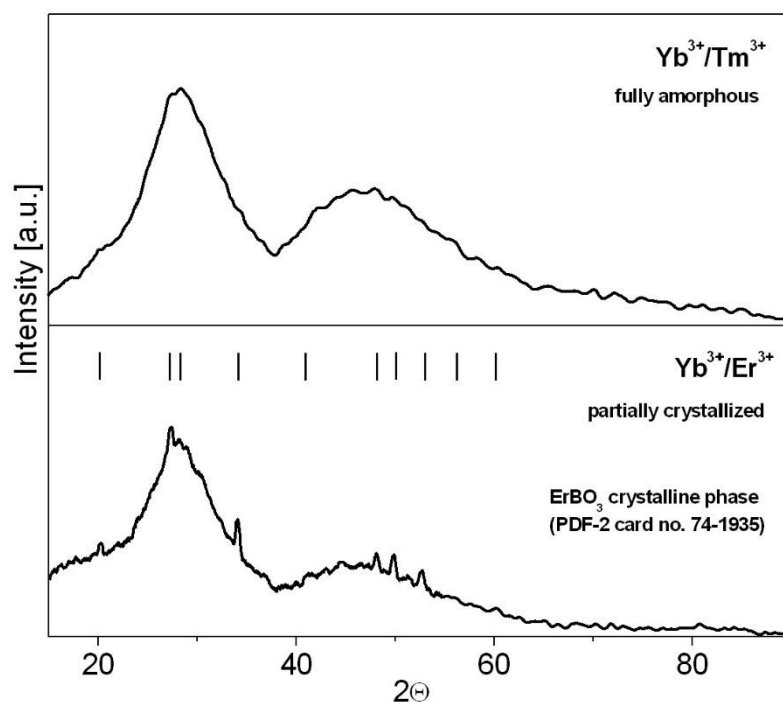
Dla szkła ołowiowo-boranowego czas życia stanu wzbudzonego $^2F_{5/2}$ jonu Yb^{3+} maleje z $\tau_2 = 710 \mu s$ (dla próbki pojedynczo domieszkowanej Yb^{3+}) do $\tau_1 = 65 \mu s$ (0.5Tm-5Yb) oraz $40 \mu s$ (1.5Tm-5Yb). Wydajność procesu przekazywania energii jest bardzo wysoka i wynosi odpowiednio $\eta = 1 - \tau_1/\tau_2 = 91\%$ (0.5Tm-5Yb) oraz 95% (1.5Tm-5Yb).

Dla szkła ołowiowo-germanianowego czas życia stanu $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) maleje z $\tau_2 = 700 \mu s$ (układ pojedynczo aktywowany Yb^{3+}) do $\tau_2 = 201 \mu s$ (0.5% Tm^{3+}) i $160 \mu s$ (1.5% Tm^{3+}) dla układów podwójnie domieszkowanych jonami Yb^{3+}/Tm^{3+} . Wydajność procesu transferu energii wynosi $\eta = 1 - \tau_1/\tau_2 = 71\%$ (0.5Tm-5Yb) oraz 77% (1.5Tm-5Yb). Wydajność procesu transferu energii jest zgodna z wartością $\eta = 80\%$, jaką uzyskano dla podobnego układu germanianowego [70].

Badania jednoznacznie wykazują, że wydajność przekazywania energii wzbudzenia od jonów Yb^{3+} do jonów Tm^{3+} jest większa w szklach ołowiowo-boranowych niż ołowiowo-germanianowych. Mimo to wydajne procesy transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych domieszkowanych podwójnie jonami Yb^{3+}/Tm^{3+} nie sprzyjają w uzyskaniu emisji $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ w zakresie bliskiej podczerwieni przy 1800 nm i konwersji promieniowania podczerwonego na światło niebieskie ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), w przeciwieństwie do matrycy ołowiowo-germanianowej. Sprzyja również całkowicie amorficzna natura badanego układu z Yb^{3+}/Tm^{3+} , w odróżnieniu do tego samego ołowiowo-boranowego układu, ale zawierającego jony Yb^{3+}/Er^{3+} . **Rysunek 60** przedstawia dyfraktogram rentgenowski zmierzony dla układu ołowiowo-boranowego z jonami Yb^{3+}/Tm^{3+} , który porównano do układu z jonami Yb^{3+}/Er^{3+} . Dyfraktogram zmierzony dla układu z jonami Yb^{3+}/Er^{3+} zawiera wąskie linie dyfrakcyjne związane z obecnością fazy krystalicznej $ErBO_3$ w składzie szkła. Podobne wyniki uzyskano dla układu ołowiowo-boranowego pojedynczo domieszkowanego jonami Er^{3+} [13].

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

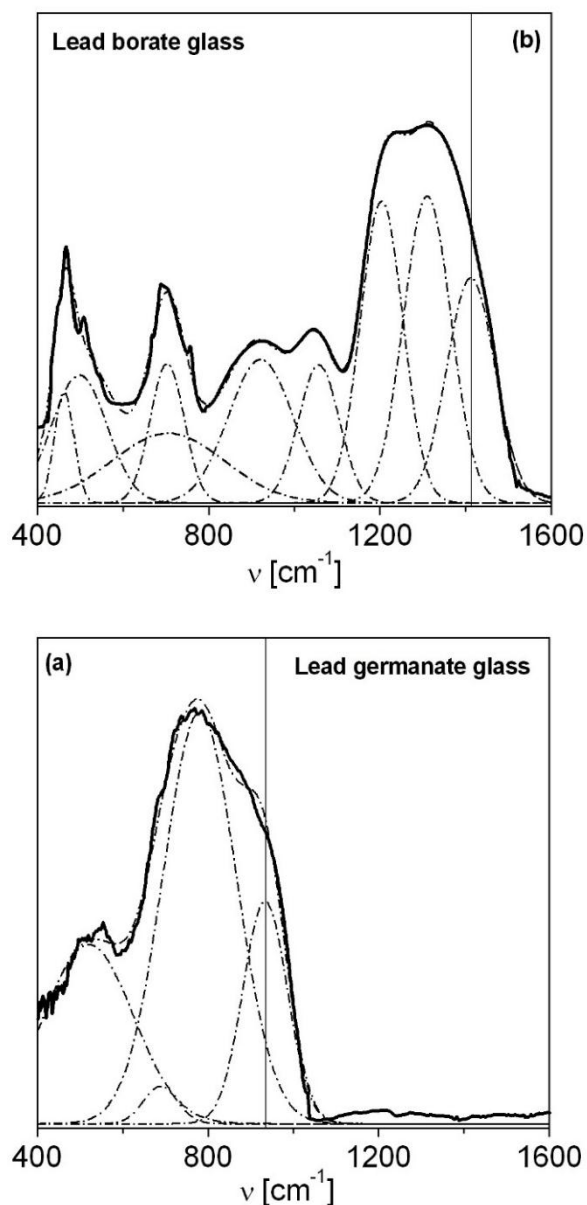


Rys. 60. Dyfraktogramy rentgenowskie zmierzone dla układów ołowiowo-boranowych zawierających jony $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Kolejne badania wykazują, że znacznie większe znaczenie ma energia fononowa matrycy szklistej. **Rysunek 61** przedstawia widma w zakresie podczerwieni (FT-IR) zarejestrowane dla szkieł ołowiowo-germanianowych oraz ołowiowo-boranowych. W **Tabeli 25** i **26** przypisano rodzaj drgań do występujących charakterystycznych pasm w zakresie $400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych



Rys. 61. Widma FT-IR szkła ołowiowo-germanianowego i ołowiowo-boranowego.

Tabela 25. Przypisanie pasm w zakresie IR dla szkieł ołowiowo-germanianowych.

Zakres spektralny [cm^{-1}]	Przypisanie pasm w podczerwieni
400 ÷ 600	Drganie wiązania Pb-O w grupie PbO_4 Drganie zginające i rozciągające Ge-O w grupie GeO_4
700 ÷ 900	Drgania grup GeO_4 i GeO_6 oraz mostka Ge-O-Ge w grupie GeO_4
800	Drganie rozciągające asymetryczne Ge-O-Ge w grupie GeO_4

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Tabela 26. Przypisanie pasm w zakresie IR dla szkieł ołowiowo-boranowych.

Zakres spektralny [cm^{-1}]	Przypisanie pasm w podczerwieni
400 ÷ 600	Drganie wiązania Pb-O w grupie PbO_4
650 ÷ 700	Drganie zginające B-O w grupie BO_3
850 ÷ 1050	Drgania rozciągające B-O w grupie BO_4
1250 ÷ 1500	Drgania rozciągające B-O w grupie BO_3

W obydwu układach jest widoczne pasmo w zakresie spektralnym 400 ÷ 600 cm^{-1} odpowiedzialne za drganie między atomem ołowiu a tlenem w grupie PbO_4 . W szklach ołowiowo-germanianowych główne pasmo występujące przy 800 cm^{-1} odpowiada za drganie rozciągające w grupie GeO_4 [71] i jest przesunięte w stronę mniejszych częstości, w porównaniu do szkła germanianowego (860 cm^{-1}).

W szkłe ołowiowo-boranowym szereg widocznych pasm w zakresie 550 ÷ 1600 cm^{-1} można przypisać drganiom, które pochodzą od grup boranowych. Stwierdzono współlistnienie grup BO_3 i BO_4 w badanym szkłe. W zakresie IR 650 ÷ 700 cm^{-1} oraz 1250 ÷ 1500 cm^{-1} obserwuje się pasma, które odpowiadają odpowiednio za drgania zginające i rozciągające B-O w grupie BO_3 , natomiast pasma występujące w zakresie 850 ÷ 1050 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym B-O w grupie BO_4 .

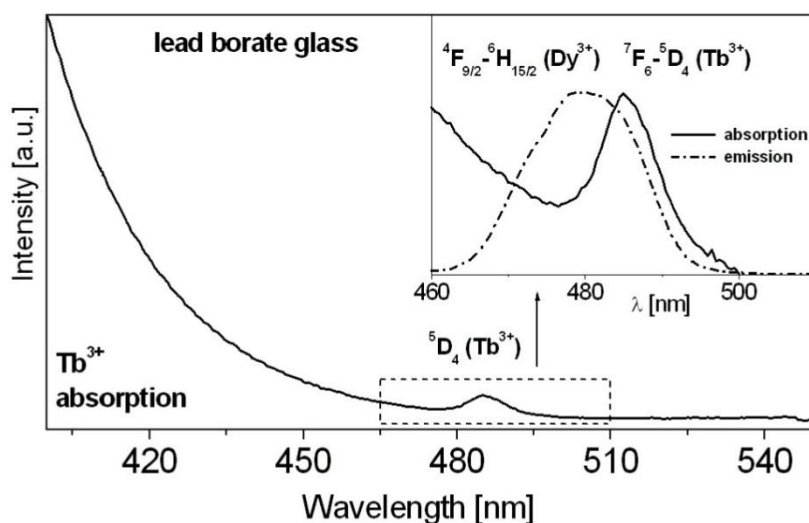
Analizując widma w podczerwieni można zauważyć, że pasmo o największej częstości występujące przy 1400 cm^{-1} dla układu ołowiowo-boranowego przesuwają się w stronę mniejszych częstości (800 cm^{-1}) dla układu ołowiowo-germanianowego. Badania przy pomocy spektroskopii Ramana potwierdzają tę prawidłowość. W tym samym kierunku zmieniają się położenia pasm o największej częstości na widmie Ramana, to jest dla układu ołowiowo-boranowego - 1320 cm^{-1} [72], natomiast dla układu ołowiowo-germanianowego - 770 cm^{-1} [73], co oznacza ewidentnie redukcję drgań własnych matrycy szklistej. Energia fononowa układu ołowiowo-boranowego jest prawie dwukrotnie większa niż w matrycy ołowiowo-germanianowej, co ma niezwykle istotny wpływ na ich właściwości spektroskopowe. Ze względu na silne drgania między atomami boru i tlenu w matrycy szkła ołowiowo-boranowego nie obserwuje się emisji w zakresie bliskiej podczerwieni i konwersji promieniowania podczerwonego na światło niebieskie mimo bardzo wydajnego procesu przekazywania energii wzbudzenia od jonów Yb^{3+} do jonów Tm^{3+} [74].

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Rozdział 3.2. Dy^{3+}/Tb^{3+}

Znane z literatury trójwartościowe jony terbu stanowią emitery światła zielonego. Zielona luminescencja zarejestrowana w różnych materiałach, zarówno amorficznych jak i krystalicznych, jest związana z głównym przejściem $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+} przy długości fali 543 nm. W celu wzmocnienia emisji jonów Tb^{3+} często wprowadza się do matryc szklistych dodatkowe jony lantanowców pełniące rolę domieszek optycznie aktywnych, na przykład Gd^{3+} [75], Ce^{3+} [76] lub Dy^{3+} [77]. Szczególnie interesującym wydaje się być układ podwójnie domieszkowany jonami Dy^{3+} i Tb^{3+} , ponieważ stan 5D_4 jonów Tb^{3+} jest energetycznie niżej położony jedynie o 400 cm^{-1} od stanu wzbudzonego $^4F_{9/2}$ jonów Dy^{3+} , co faworyzuje transfer energii między tymi jonami lantanowców. W układzie Dy^{3+}/Tb^{3+} , jony Dy^{3+} pełnią zatem rolę donora, a jony Tb^{3+} rolę akceptora energii wzbudzenia. **Rysunek 62** przedstawia widmo absorpcyjne trójwartościowych jonów Tb^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym zmierzone w zakresie światła widzialnego. W górnym prawym rogu przedstawiono dwa nakładające się na siebie pasma: pasmo absorpcyjne związane z przejściem ze stanu podstawowego 7F_6 na stan wzbudzony 5D_4 jonów Tb^{3+} oraz pasmo emisyjne związane z przejściem $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ jonów Dy^{3+} . Warunkiem koniecznym skutecznego zajścia procesu transferu energii jest nakładanie się pasma emisyjnego donora (Dy^{3+}) z pasmem absorpcyjnym akceptora (Tb^{3+}). Powyższe kryterium spełnia para jonów Dy^{3+}/Tb^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym.

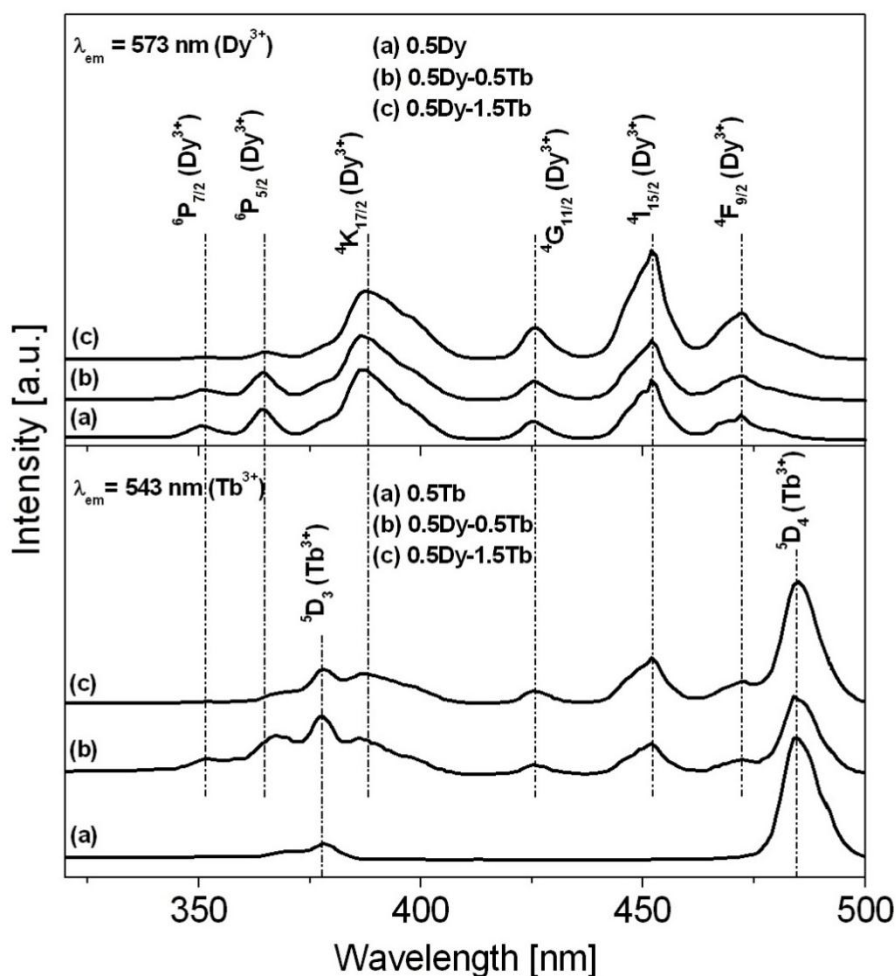


Rys. 62. Widmo absorpcji Tb^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym. W górnym prawym rogu przedstawiono pasmo absorpcyjne jonów Tb^{3+} i pasmo emisyjne jonów Dy^{3+} .

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Na **Rysunku 63** przedstawiono widma wzbudzenia zarejestrowane dla szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych pojedynczo (Dy^{3+} , Tb^{3+}) oraz podwójnie ($\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) jonami lantanowców. Widma były monitorowane długością fali emisji odpowiednio 573 nm (Dy^{3+}) i 543 nm (Tb^{3+}). W przypadku próbki domieszkowanej pojedynczo jonami Dy^{3+} , widmo wzbudzenia monitorowane długością fali 573 nm (przejście emisyjne w zakresie światła żółtego $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ jonów Dy^{3+}) zawiera charakterystyczne pasma 4f-4f, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego $^6\text{H}_{15/2}$ do odpowiednich wyżej leżących stanów trójwartościowych jonów Dy^{3+} [78]. Najbardziej intensywne są pasma związane z przejściami $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{K}_{17/2}$ (390 nm) oraz $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (450 nm) jonów Dy^{3+} . Widma wzbudzenia monitorowane falą emisji 573 nm nie ulegają żadnej zmianie w obecności akceptora (Tb^{3+}), niezależnie od jego stężenia.



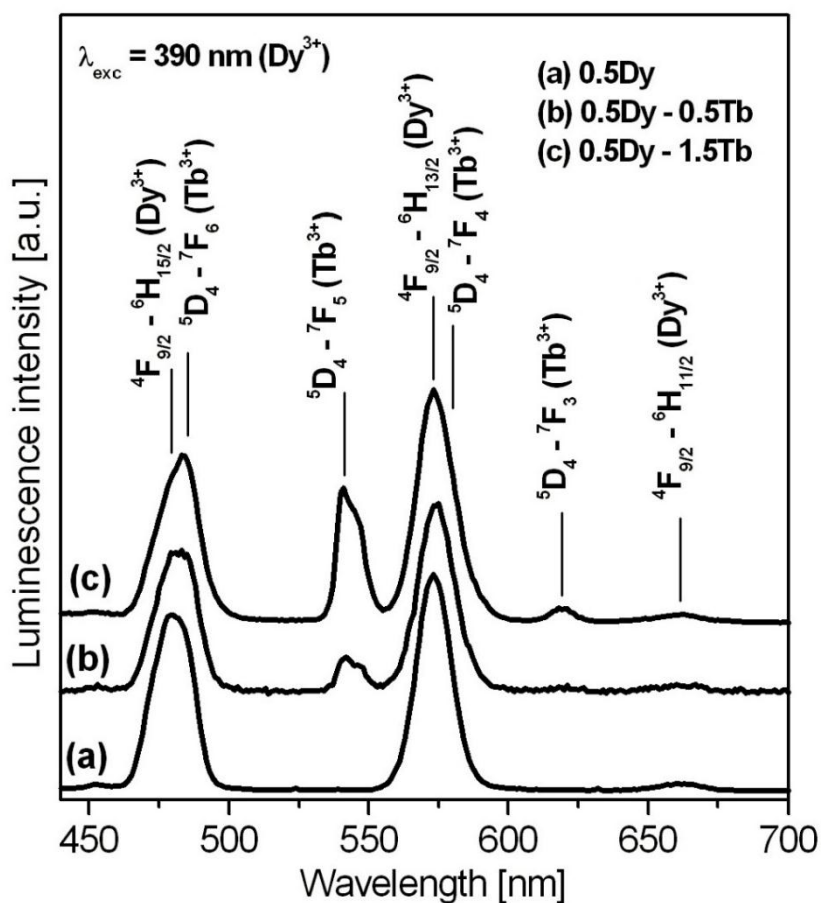
Rys. 63. Widma wzbudzenia jonów Dy^{3+} i Tb^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Odminną sytuację obserwuje się na widmie wzbudzenia podczas monitorowania długością fali 543 nm (przejście w zakresie światła zielonego $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+}). Widmo zmierzone dla próbki pojedynczo domieszkowanej jonami Tb^{3+} zawiera dwa pasma, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego 7F_6 do wyżej leżących stanów wzbudzonych 5D_3 i 5D_4 . Widma wzbudzenia zmieniają się znacznie w obecności jonów Dy^{3+} . Oprócz charakterystycznych na widmie dwóch pasm odpowiadających przejściom $^7F_6 \rightarrow ^5D_J$ ($J = 3, 4$) jonów Tb^{3+} można zauważyć dodatkowe nowe pasma. Są one usytuowane w zakresie spektralnym, w którym występują charakterystyczne przejścia jonów Dy^{3+} . Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają obecność procesu transferu energii od jonów Dy^{3+} do jonów Tb^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym [79].

Rysunek 64 przedstawia widma luminescencji trójwartościowych jonów Dy^{3+} i Tb^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym podczas wzbudzenia linią 390 nm (Dy^{3+}).

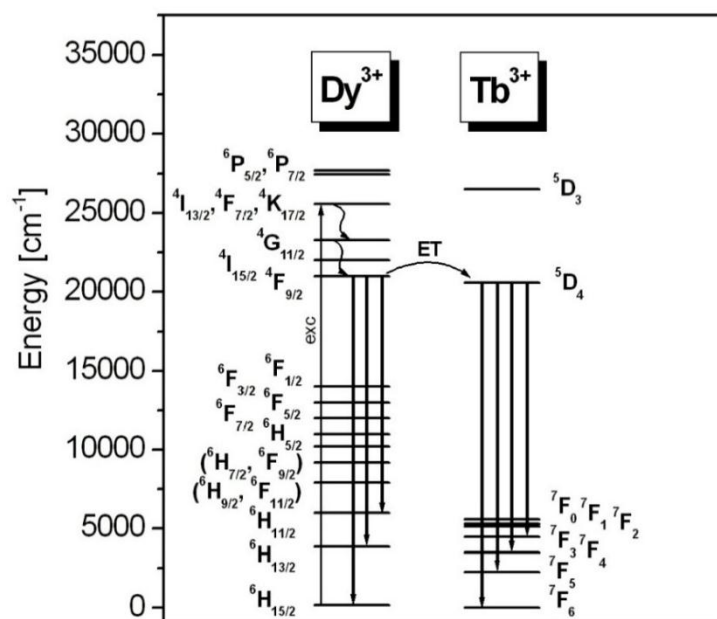


Rys. 64. Widma emisji jonów Dy^{3+} i Tb^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym podczas wzbudzenia linią 390 nm (Dy^{3+}).

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

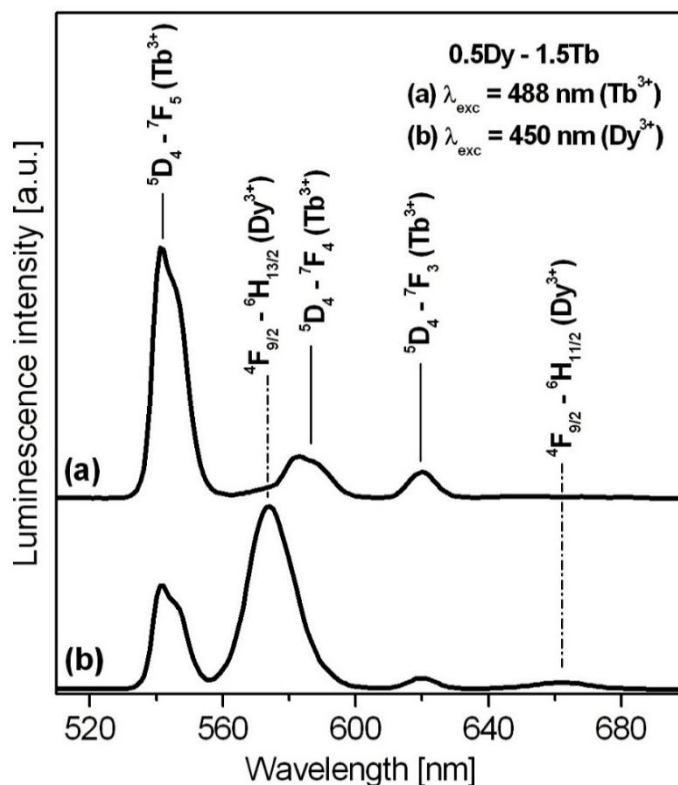
Po wzbudzeniu energia jest bardzo szybko przekazywana w sposób niepromienisty do stanu $^4F_{9/2}$ jonów Dy^{3+} , ponieważ przerwy energetyczne pomiędzy stanem wzbudzonym a stanami niżej leżącymi są bardzo małe. W dalszej kolejności energia wzbudzenia ze stanu $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}) jest przekazywana w sposób promienisty. Obserwuje się luminescencję odpowiadającą przejściom $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ ($J = 11, 13, 15$) jonów Dy^{3+} . Dla próbki pojedynczo domieszkowanej jonami Dy^{3+} widmo emisji zawiera dwa intensywne pasma przy długości fali 480 nm i 573 nm oraz słabo intensywne pasmo przy około 662 nm, które odpowiadają przejściom: $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (zakres niebieski), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (zakres żółty) oraz $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (zakres czerwony). Dodatkowe pasma emisyjne obserwuje się w obecności trójwartościowych jonów Tb^{3+} . Widma emisji szkieł domieszkowanych podwójnie jonami Dy^{3+}/Tb^{3+} zawierają także pasma pochodzące od przejść $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3 - 6$) jonów Tb^{3+} . Intensywność głównego pasma emisyjnego związanego z przejściem w zakresie zielonym $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ rośnie również ze wzrostem stężenia Tb^{3+} . Powyższe badania jednoznacznie potwierdzają obecność pasm emisyjnych jonów Tb^{3+} podczas wzbudzenia jonów Dy^{3+} linią 390 nm, a tym samym obecność procesu transferu energii wzbudzenia od jonów Dy^{3+} do jonów Tb^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym. Wszystkie zachodzące przejścia przedstawiono schematycznie na diagramie stanów energetycznych jonów Dy^{3+}/Tb^{3+} (Rys. 65).



Rys. 65. Schemat energetyczny jonów Dy^{3+}/Tb^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych



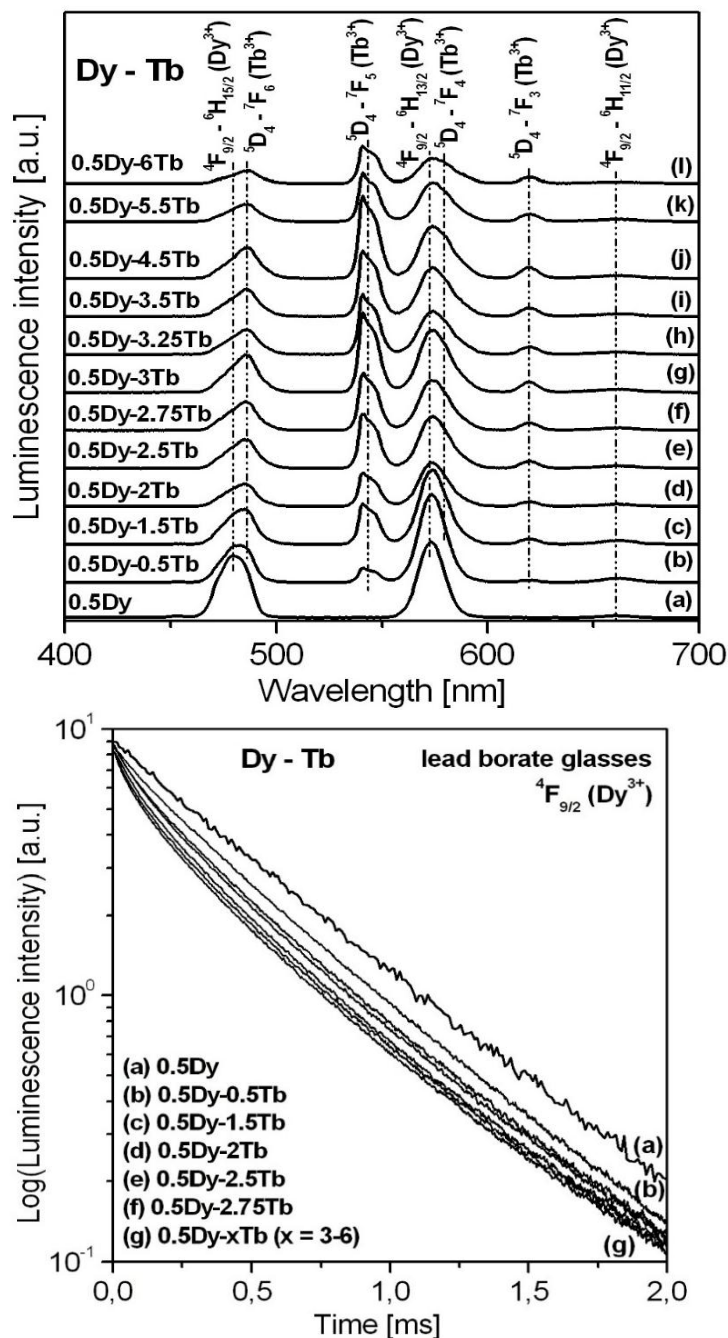
Rys. 66. Widma emisji dla szkła ołowiowo-boranowego zawierającego 0.5Dy-1.5Tb podczas wzbudzenia długością fali 488 nm (Tb^{3+}) i 450 nm (Dy^{3+}).

Na **Rysunku 66** porównano widma emisji zmierzone dla szkła ołowiowo-boranowego zawierającego 0.5% wagowych Dy^{3+} i 1.5% wagowych Tb^{3+} podczas wzbudzenia linią 488 nm (Tb^{3+}) i 450 nm (Dy^{3+}). Podczas bezpośredniego wzbudzenia stanu 5D_4 (Tb^{3+}) linią 488 nm obserwuje się jedynie pasma luminescencyjne odpowiedzialne za przejścia $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3-5$) jonów Tb^{3+} . Badania wyraźnie pokazują, że proces transferu energii z udziałem fononów w odwrotnym kierunku od jonów Tb^{3+} do jonów Dy^{3+} jest raczej niemożliwy. Wcześniejsze prace [80] wykazały, że transfer energii wzbudzenia od jonów Dy^{3+} do jonów Tb^{3+} jest procesem nieodwracalnym w temperaturze pokojowej, ponieważ stan $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}) leży wyżej ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$) niż stan 5D_4 (Tb^{3+}) oraz prawdopodobieństwo wyemitowania fononów w procesie $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}) \rightarrow 5D_4 (Tb^{3+}) jest znacznie większe niż dla procesu odwrotnego. Kiedy próbka szkła jest wzbudzona linią 450 nm (stan $^4I_{15/2}$ jonów Dy^{3+}), dochodzi do procesu transferu energii, który wzmacnia obsadzenie stanu 5D_4 jonów Tb^{3+} . W konsekwencji obserwuje się jednoczesną emisję pochodzącą od przejść jonów Dy^{3+} i Tb^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Przeprowadzono szczegółowe badania emisyjne szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ w funkcji stężenia akceptora (Tb^{3+}). Stężenie donora było stałe (0.5% Dy^{3+}), natomiast stężenie akceptora zmieniało się od 0.5% do 6% Tb^{3+} . Analizie poddano widma luminescencji i kinetykę ich zaniku (**Rys. 67**).



Rys. 67. U góry: Widma emisyjne szkieł ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Tb^{3+} w funkcji stężenia akceptora (Tb^{3+}). U dołu: Widma luminescencji i kinetyka ich zaniku w szklach ołowiowo-boranowych.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Na podstawie krzywych zaniku luminescencji zmierzonych dla próbek szkieł pojedynczo (Dy^{3+}) i podwójnie ($\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) domieszkowanych jonami lantanowców, określono czas życia stanu wzbudzonego $^4\text{F}_{9/2}$ jonów Dy^{3+} (donora) w funkcji stężenia jonów Tb^{3+} (akceptora). Na podstawie zmierzonych czasów życia luminescencji, obliczono wydajność transferu energii η_{ET} dla badanych układów, zgodnie z zależnością przedstawioną poniżej:

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - \frac{\tau_{D-A}}{\tau_D}$$

Wydajność transferu energii

Czas życia jonów donora w obecności jonów akceptora

Czas życia jonów donora

Wyniki przedstawiono w **Tabeli 27**.

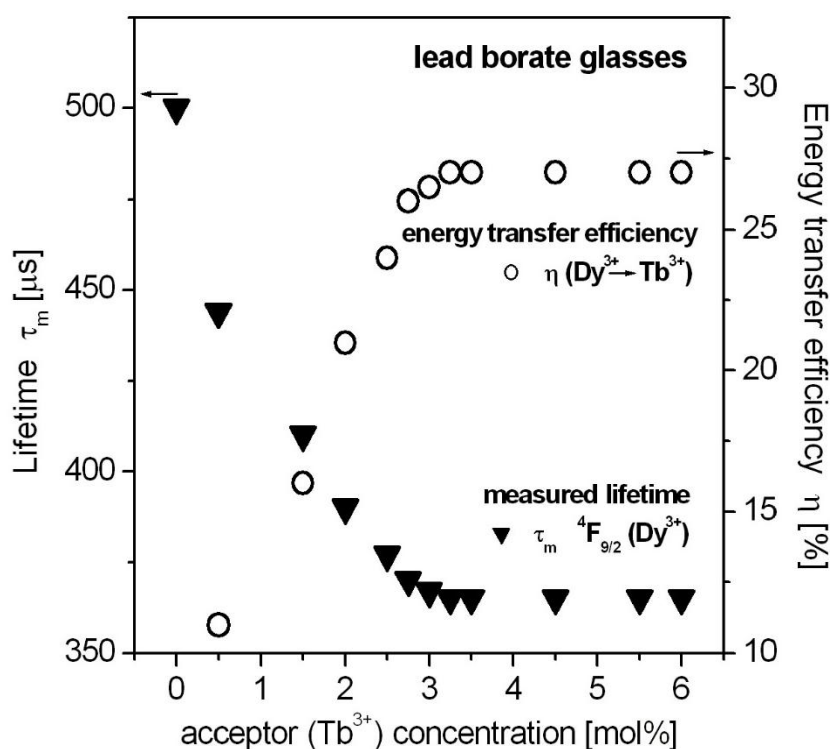
Tabela 27. Zmierzony czas życia stanu $^4\text{F}_{9/2}$ jonów Dy^{3+} oraz wydajność transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych zawierających $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.

Układ	Stan wzbudzony	Zmierzony czas życia τ_m [μs]	Wydajność transferu energii η_{ET} [%]
0.5Dy	$^4\text{F}_{9/2}$	500	
0.5Dy-0.5Tb		444	11
0.5Dy-1.5Tb		416	16
0.5Dy-2Tb		393	21
0.5Dy-2.5Tb		377	24
0.5Dy-2.75Tb		370	26
0.5Dy-3Tb		365	27
0.5Dy-3.25Tb		365	27
0.5Dy-3.5Tb		365	27
0.5Dy-4.5Tb		365	27
0.5Dy-5.5Tb		365	27
0.5Dy-6Tb		365	27

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Badania kinetyki zaniku emisji wykazały, że zmierzony czas życia donora (stanu $^4F_{9/2}$ jonów Dy^{3+}) maleje ze wzrostem stężenia jonów akceptora (Tb^{3+}) do 3%. Powyżej stężenia 3% czas życia stanu $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}) osiąga stałą wartość $\tau_m = 365 \mu s$ ($\pm 3 \mu s$). Wydajność transferu energii wzbudzenia η_{ET} zwiększa się od 11% (0.5Dy-0.5Tb) do 27% (0.5Dy-3Tb) i praktycznie nie zmienia się z dalszym wzrostem stężenia akceptora. Zależność zmian czasu życia emisji donora i wydajności transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych zawierających Dy^{3+}/Tb^{3+} przedstawiono schematycznie na **Rysunku 68**.



Rys. 68. Zależność zmian czasu życia emisji donora (Dy^{3+}) i wydajności transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych zawierających Dy^{3+}/Tb^{3+} w funkcji stężenia aktywatora (Tb^{3+}).

Obliczone wydajności transferu energii są porównywalne z danymi literaturowymi (uzyskano podobne wydajności transferu energii dla układów Dy^{3+}/Tb^{3+} np. w szklach krzemianowych, alumiiniowo-boranowo-krzemianowych czy cynkowo-fosforanowych) [80-82].

Najbardziej znana metoda Dexter [83] służąca do wyznaczenia transferu energii na drodze oddziaływań typu dipole-dipol definiuje w sposób następujący wydajność transferu:

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

$$\eta_T = P_{da} \tau_d (1 + P_{da} \tau_d) \quad (12)$$

W wyrażeniu tym P_{da} oznacza prawdopodobieństwo transferu energii donor-akceptor zdefiniowane jako:

$$P_{da} = 1/\tau_d (R_0/R_{da})^6 \quad (13)$$

gdzie: R_0 – odległość krytycznego oddziaływania: odległość donor-akceptor, dla której szybkość transferu energii wynosi jeden przez sekundę, R_{da} – przerwa donor-akceptor, τ_d – czas życia donora.

Metoda Dextera oraz przybliżenie zastosowane przez Reisfeld [84] posłużyło do określenia równania podanego poniżej:

$$\eta_0/\eta \approx I_0/I \propto C^{n/3} \quad (14)$$

gdzie: η_0 i η są wydajnościami kwantowymi luminescencji donora odpowiednio przy braku i obecności akceptora, I_0 i I są intensywnościami luminescencji donora przy braku i obecności akceptora, C – jest sumą stężeń jonów donora i akceptora, $n = 6, 8$ lub 10 i odpowiada odpowiednio za oddziaływania typu dipol-dipol, dipol-kwadrupol, kwadrupol-kwadrupol.

Alternatywną metodę wyznaczenia transferu energii zaproponował Forster, który zdefiniował wydajność transferu energii η_T w funkcji zmian wydajności kwantowych przy braku i obecności akceptora [85]:

$$\eta_T = 1 - \eta/\eta_0 = 1 - I/I_0 \quad (15)$$

gdzie I_0 i I są intensywnościami luminescencji donora przy braku i obecności akceptora.

W dalszej kolejności Forster zdefiniował prawdopodobieństwo przejścia P_{da} dla stężeń donora i akceptora:

$$P_{da} = 1/\tau_d (\eta_0/\eta - 1) \quad (16)$$

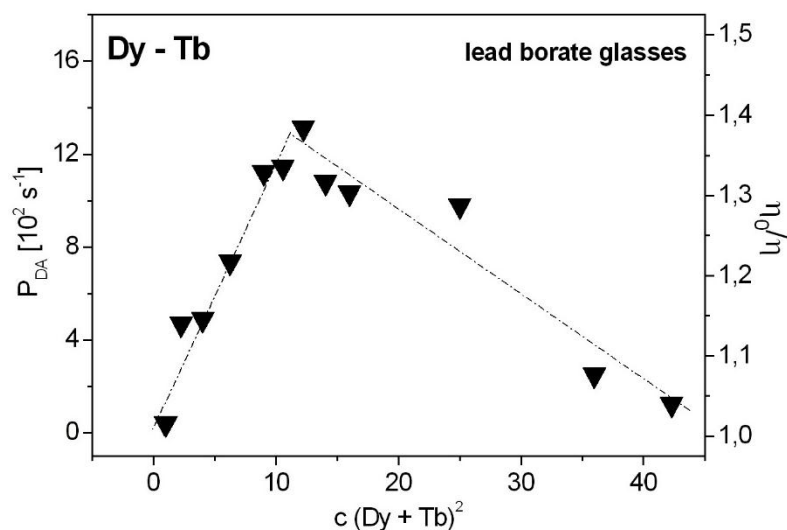
Szybkość transferu energii P_{da} i relację intensywności luminescencji η_0/η można przedstawić w funkcji sumy stężeń donora i akceptora podniesionych do kwadratu $(C_{Dy} + C_{Tb})^2$. Jeżeli powyższa zależność jest liniowa to oznacza, że szybkość transferu jest

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

odwrotnie proporcjonalna do odległości donor-akceptor podniesionej do szóstej potęgi i potwierdza obecność oddziaływania dipol-dipol w procesie transferu energii.

Powyższą metodę zaproponowano dla badanych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych podwójnie jonami Dy^{3+} i Tb^{3+} . **Rysunek 69** przedstawia zależność szybkości transferu energii P_{da} i relacji intensywności luminescencji η_0/η w funkcji sumy stężeń donora i akceptora podniesionych do kwadratu $(C_{\text{Dy}}+C_{\text{Tb}})^2$ dla szkieł ołowiowo-boranowych. Widać wyraźnie, że liniowa zależność potwierdzająca obecność oddziaływań typu dipol-dipol jest spełniona jedynie dla małych stężeń jonów akceptora (do 3% Tb^{3+}). Powyżej tego stężenia jonów Tb^{3+} zależność staje się nieliniowa, co dowodzi, że inne procesy takie jak między innymi stężeniowe wygaszanie luminescencji zaczynają odgrywać większą rolę. Potwierdzają to podane wcześniej na **Rysunku 68** zależności zmian czasu życia emisji donora (Dy^{3+}) i wydajności transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych zawierających $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ w funkcji stężenia aktywatora (Tb^{3+}). W przeciwieństwie do wcześniej opisanych szkieł krzemianowych zawierających $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [80], podobną nieliniową zależność otrzymano dla szkieł na bazie $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, gdzie $\text{RE} = \text{Dy}$ i Tb [81]. Badając szkła alumiiniowo-boranowe stwierdzono, że mechanizm transferu energii na drodze oddziaływań typu dipol-dipol obowiązuje jedynie dla małych stężeń akceptora (≤ 12.7 wt.% Tb^{3+}). Powyżej tego stężenia, relacje intensywności luminescencji odbiegają od liniowości, co świadczy o stężeniowym wygaszaniu luminescencji [86].

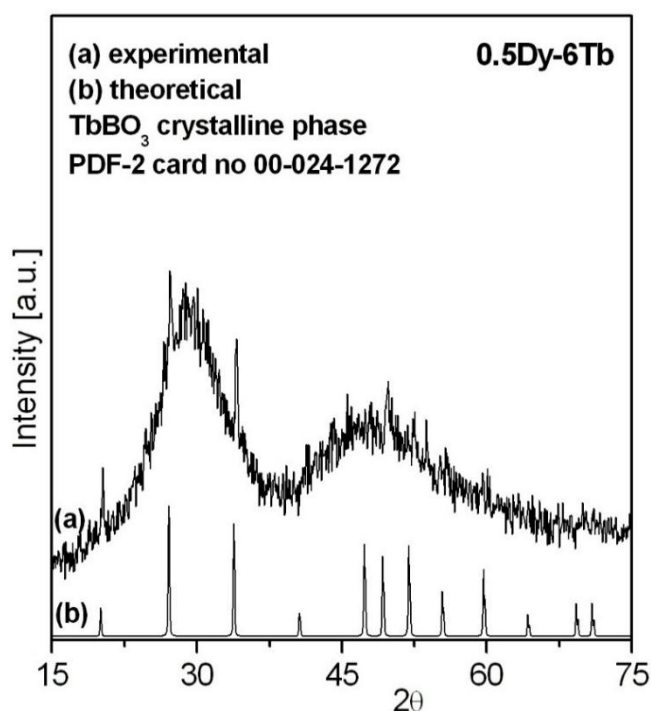


Rys. 69. Szybkość transferu energii P_{da} i relacja intensywności luminescencji η_0/η w funkcji $(C_{\text{Dy}}+C_{\text{Tb}})^2$ dla szkieł ołowiowo-boranowych.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

W naszym przypadku mogą dochodzić jeszcze inne procesy opisane poniżej. Szczegółowe badania strukturalne wykazały, że dalsze zwiększenie stężenia akceptora (powyżej 5% Tb^{3+}) prowadzi do częściowej krystalizacji szkła ołowiowo-boranowego. Dyfraktogram zarejestrowany dla próbki zawierającej 0.5Dy-6Tb zamieszczono na **Rysunku 70**. Na dyfraktogramie stwierdzono obecność dwóch maksimów o zwiększonej szerokości połówkowej - około 20 stopni, w położeniach około $30^\circ 2\theta$ i $50^\circ 2\theta$. Ponadto na dyfraktogramie widoczne są wąskie linie dyfrakcyjne o szerokościach połówkowych charakterystycznych dla materiału krystalicznego. Przeprowadzona identyfikacja fazowa wykazała, że wszystkie linie można przypisać fazie krystalicznej TbBO_3 (PDF-2 numer kartoteki 24-1272). Niskie natężenie linii dyfrakcyjnych tej fazy może sugerować, że jej objętościowy udział w stosunku do fazy amorficznej jest niewielki. Podobne wyniki uzyskano wcześniej dla próbek zawierających większe stężenia jonów Er^{3+} , dla których zidentyfikowano fazę krystaliczną ErBO_3 [13].



Rys. 70. Dyfraktogram zmierzony dla próbki 0.5Dy-6Tb.

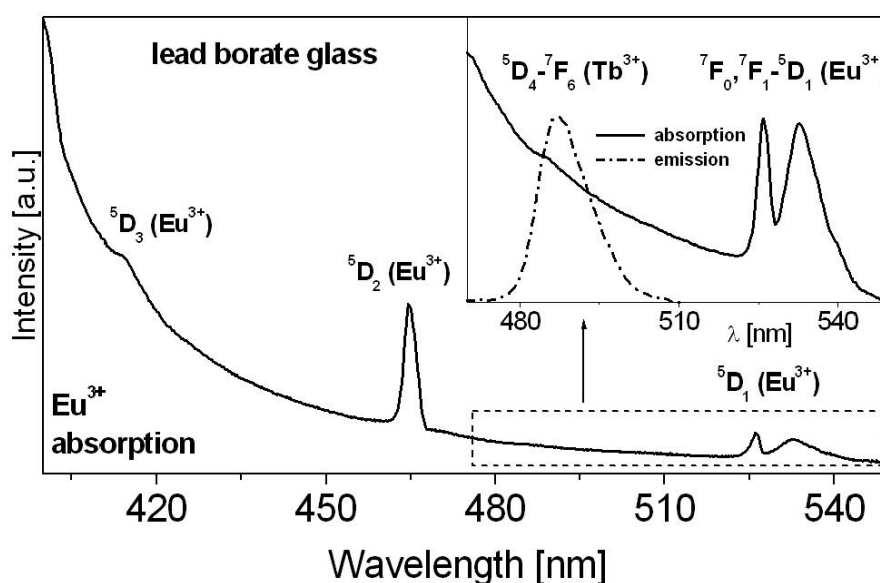
IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Rozdział 3.3. Tb^{3+}/Ln^{3+} ($Ln = Eu, Sm$)

Zagadnienia przedstawione w poprzednim rozdziale dotyczyły procesów transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych aktywowanych podwójnie jonami Dy^{3+}/Tb^{3+} , w których trójwartościowe jony Tb^{3+} pełniły rolę akceptora. Jakkolwiek jony Tb^{3+} znane są z podwójnej roli: mogą one również pełnić rolę donora w układach Tb^{3+}/Ln^{3+} ($Ln = Eu, Sm$) i mieć duży wpływ na luminescencję w zakresie światła pomarańczowo-czerwonego trójwartościowych jonów Eu^{3+} i Sm^{3+} . Wcześniejsze badania wykazały, że jest to możliwe dzięki transferowi energii z Tb^{3+} do Eu^{3+} [87] oraz z Tb^{3+} do Sm^{3+} [88], który zachodzi w obydwu przypadkach na drodze niepromienistej z wydajnością odpowiednio do 8.6% i 12%.

Rysunek 71 przedstawia widmo absorpcyjne trójwartościowych jonów Eu^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym zmierzone w zakresie światła widzialnego. Na widmie absorpcji w zakresie 400 - 550 nm widoczne są pasma, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego 7F_0 i termicznie sprzężonego stanu 7F_1 do wyżej leżących stanów 5D_1 , 5D_2 i 5D_3 jonów Eu^{3+} . W górnym prawym rogu przedstawiono pasmo absorpcyjne związane z przejściem z sprzężonych stanów 7F_0 , 7F_1 na stan wzbudzony 5D_1 (Eu^{3+}) oraz pasmo emisyjne związane z przejściem $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (Tb^{3+}). Nakładanie się obydwu pasm zachodzi gorzej w porównaniu do omawianego w **Rozdziale 3.2.** układu Dy^{3+}/Tb^{3+} [89].



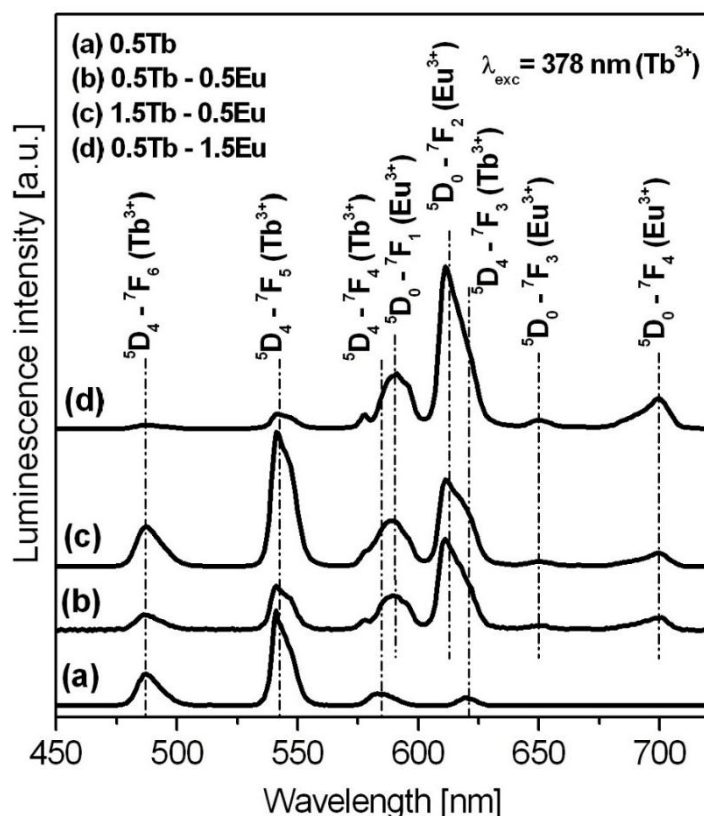
Rys. 71. Widmo absorpcji Eu^{3+} w szkle ołowiowo-boranowym. W górnym prawym rogu przedstawiono pasmo absorpcyjne jonów Eu^{3+} i pasmo emisyjne jonów Tb^{3+} .

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Widma emisyjne szkieł ołowiowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Tb^{3+} i podwójnie domieszkowanych jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} są przedstawione na **Rysunku 72**. Próbkę szkła została wzbudzona linią 378 nm (stan 5D_3 jonów Tb^{3+}).

Widmo emisyjne zarejestrowane dla szkła pojedynczo aktywowanego jonami Tb^{3+} zawiera cztery charakterystyczne pasma, które odpowiadają przejściom $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (gdzie $J = 3 \div 6$) Tb^{3+} [90-92]. Najbardziej intensywne zielone pasmo emisyjne przy długości fali 543 nm odpowiada przejściu $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+} . W przypadku, gdy szkło ołowiowo-boranowe jest domieszkowane podwójnie jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} obserwuje się dodatkowe pasma emisyjne, które odpowiadają przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1 \div 4$) jonów Eu^{3+} [10]. Wzajemne relacje intensywności pasm emisyjnych zależą istotnie od stężeń Tb^{3+} i Eu^{3+} w składzie badanego szkła.



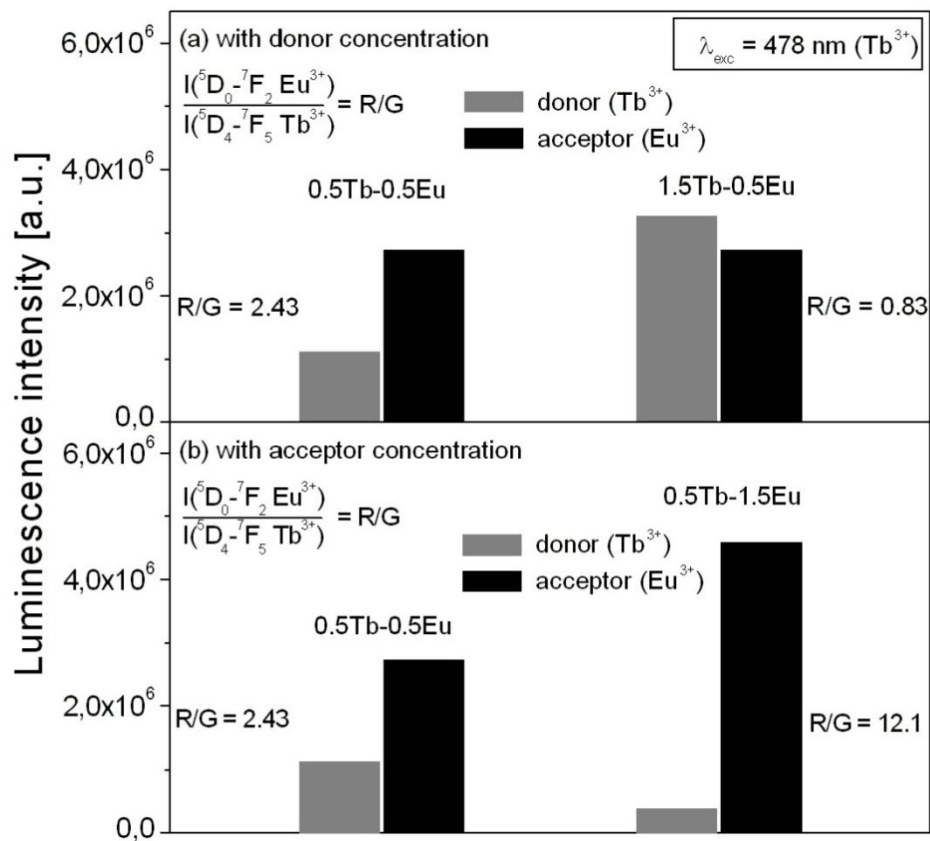
Rys. 72. Widma emisyjne szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych pojedynczo jonami Tb^{3+} i podwójnie jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} podczas wzbudzenia Tb^{3+} linią 378 nm.

Ze wzrostem stężenia donora (Tb^{3+}) rośnie intensywność pasma luminescencyjnego w zakresie światła zielonego związanego z przejściem $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}), natomiast intensywności pasm emisyjnych jonów Eu^{3+} pozostają takie

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

same. Pasma emisyjne jonów Eu^{3+} , w szczególności główne pasma w zakresie czerwonym i pomarańczowym odpowiadające przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ oraz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ rosną ze wzrostem stężenia akceptora (Eu^{3+}) podczas wzbudzenia Tb^{3+} . Świadczy to o obecności procesu transferu energii wzbudzenia pomiędzy jonami Eu^{3+} i Tb^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym. Wzajemne relacje intensywności głównych pasm emisyjnych trójwartościowych jonów lantanowców w zakresie światła czerwonego i zielonego związanych z przejściami $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) oraz $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) przedstawiono schematycznie na **Rysunku 73**. Określono ich wzajemne relacje w funkcji stężenia donora (Tb^{3+}) i akceptora (Eu^{3+}).



Rys. 73. Wzajemne relacje intensywności przejść emisyjnych zarejestrowane w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ w funkcji stężenia donora (Tb^{3+}) oraz akceptora (Eu^{3+}).

Zielona luminescencja związana z przejściem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) rośnie ze wzrostem stężenia donora. Zjawisko to zaobserwowano już wcześniej dla szkieł zawierających duże stężenia jonów Tb^{3+} [93]. Najważniejszą informacją uzyskaną

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

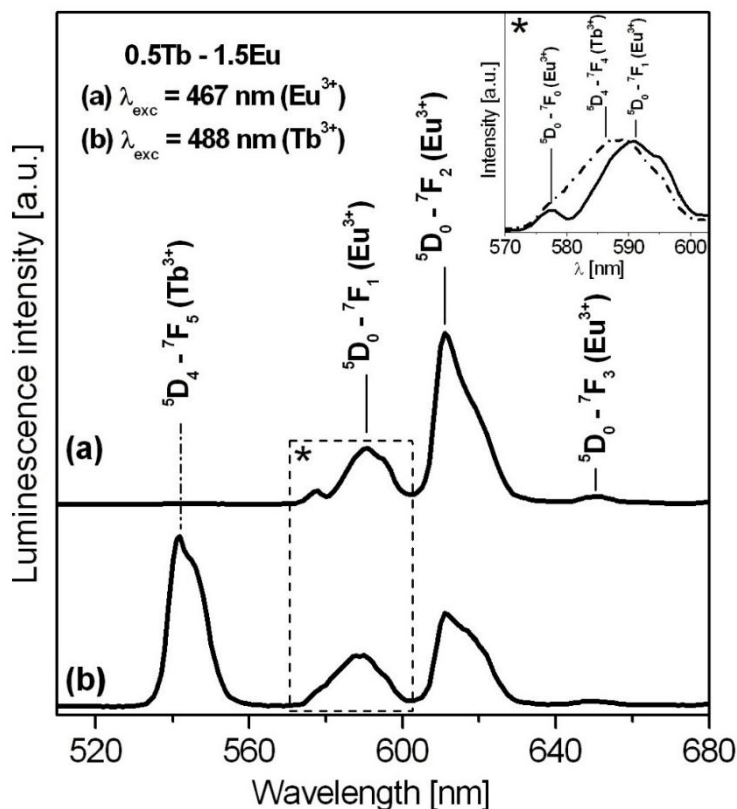
z **Rysunku 73** jest jednak to, że intensywność linii czerwonej związanej z przejściem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) praktycznie nie zmienia się przy zmianie stężenia donora od 0.5 do 1.5% wag. Tb^{3+} . Oznacza to, że intensywność linii czerwonej jonów Eu^{3+} nie zależy od stężenia donora. Określono wzajemną relację intensywności przejścia emisyjnego $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) do przejścia $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}), znaną jako współczynnik R/G. Wartość tego współczynnika maleje od 2.43 do 0.83 ze wzrostem stężenia donora. Odminną sytuację obserwuje się dla próbek szkieł, w których stężenie akceptora (Eu^{3+}) wzrasta od 0.5 do 1.5% wag. Intensywność linii zielonej odpowiadającej przejściu $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) maleje, podczas gdy intensywność emisji związanej z przejściem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) rośnie znacząco ze wzrostem stężenia akceptora (Eu^{3+}). Współczynnik R/G rośnie od 2.43 do 12.1, co jednoznacznie świadczy o transferze energii wzbudzenia od jonów Tb^{3+} do jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych. Dalsze badania przedstawione poniżej potwierdziły kierunek transferu energii $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$.

Rysunek 74 przedstawia widma emisji dla szkieł zawierających 0.5Tb-1.5Eu, które zmierzono przy różnych długościach fali wzbudzenia 467 nm (Eu^{3+}) oraz 488 nm (Tb^{3+}). Podczas wzbudzenia szkła długością fali 467 nm (stan 5D_2 jonów Eu^{3+}), widmo emisji zawiera jedynie cztery charakterystyczne pasma odpowiadające przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1 \div 4$) jonów Eu^{3+} . Mimo, że stan 5D_2 (Eu^{3+}) leży nieco wyżej niż stan 5D_4 (Tb^{3+}) i teoretycznie transfer $Eu^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ jest możliwy, to praktycznie nie obserwuje się żadnych przejść pochodzących od jonów Tb^{3+} podczas bezpośredniego wzbudzenia jonów Eu^{3+} . Linie emisyjne pochodzące zarówno od jonów Tb^{3+} jak i Eu^{3+} obserwuje się jednocześnie podczas wzbudzenia długością fali 488 nm (stan 5D_4 jonów Tb^{3+}). Obecność na widmie pasm emisyjnych związanych z przejściami obydwu jonów Tb^{3+} i Eu^{3+} wskazuje na transfer energii $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Fakt ten potwierdzają również szczegółowe badania spektroskopowe wykonane między 570 nm a 600 nm oznaczone jako (*) na **Rysunku 74**. W górnym prawym rogu przedstawiono powiększenie tego zakresu spektralnego, gdzie widoczne są dwa pasma emisyjne związane z przejściem czysto-elektronowym $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ oraz dipolowo-magnetycznym $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ jonów Eu^{3+} podczas wzbudzenia linią 467 nm (Eu^{3+}). Pasma emisyjne występujące w tym zakresie spektralnym są nie są praktycznie rozdzielone, gdy próbka szkła zostaje wzbudzona linią 488 nm (Tb^{3+}). W tym przypadku obserwuje się trzy nałożone na siebie pasma związane z przejściami $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ jonów Eu^{3+} oraz $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ jonów Tb^{3+} .

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Jest to również dowód na występowanie procesu transferu energii, który zachodzi w szklach ołowiowo-boranowych od jonów Tb^{3+} do jonów Eu^{3+} .

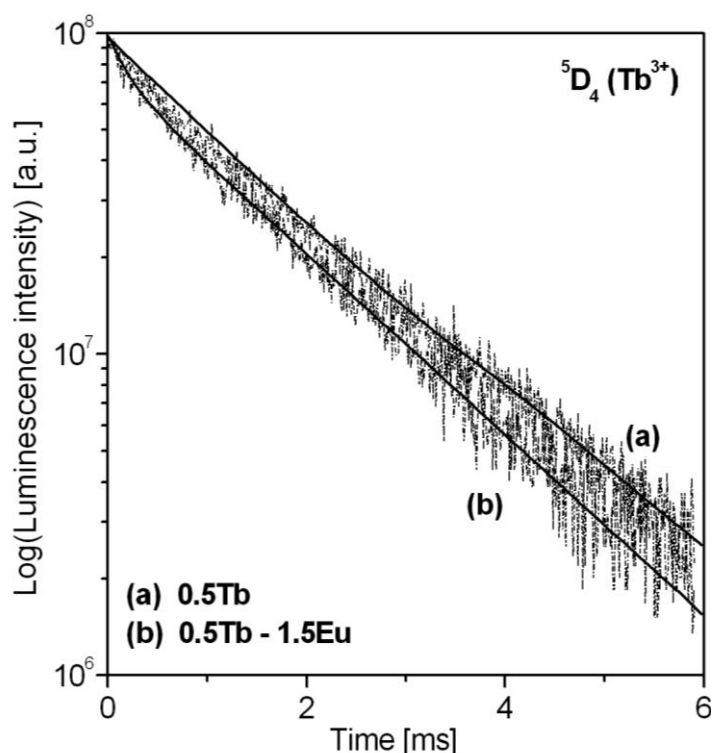


Rys. 74. Widma emisyjne szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych podwójnie jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} podczas wzbudzenia linią 467 nm (Eu^{3+}) i 488 nm (Tb^{3+}).

W dalszej kolejności przeprowadzono analizę kinetyki luminescencji ze stanu wzbudzonego 5D_4 (Tb^{3+}) w szklach ołowiowo-boranowych aktywowanych pojedynczo jonami Tb^{3+} oraz podwójnie jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} . Krzywe zaniku luminescencji zmierzono podczas wzbudzenia linią 378 nm i monitorowaniu długością fali emisji 543 nm (przejście $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+}). Na podstawie krzywych zaniku luminescencji (**Rys. 75**) wyznaczono czas życia stanu 5D_4 (Tb^{3+}). Dane przedstawiono w **Tabeli 28**.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych



Rys. 75. Krzywe zaniku luminescencji ze stanu wzbudzonego $^5D_4 (Tb^{3+})$ w szklach ołowiowo-boranowych domieszkowanych pojedynczo jonami Tb^{3+} oraz podwójnie jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Tabela 28. Czas życia $^5D_4 (Tb^{3+})$ i wydajność transferu energii $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ w szklach ołowiowo-boranowych.

Szkło	Czas życia $^5D_4 (Tb^{3+})$ τ_m [ms]	Wydajność transferu energii η_{ET} [%]
0.5Tb	1.65	
0.5Tb-0.5Eu	1.55	6
1.5Tb-0.5Eu	1.54	7
0.5Tb-1.5Eu	1.35	18

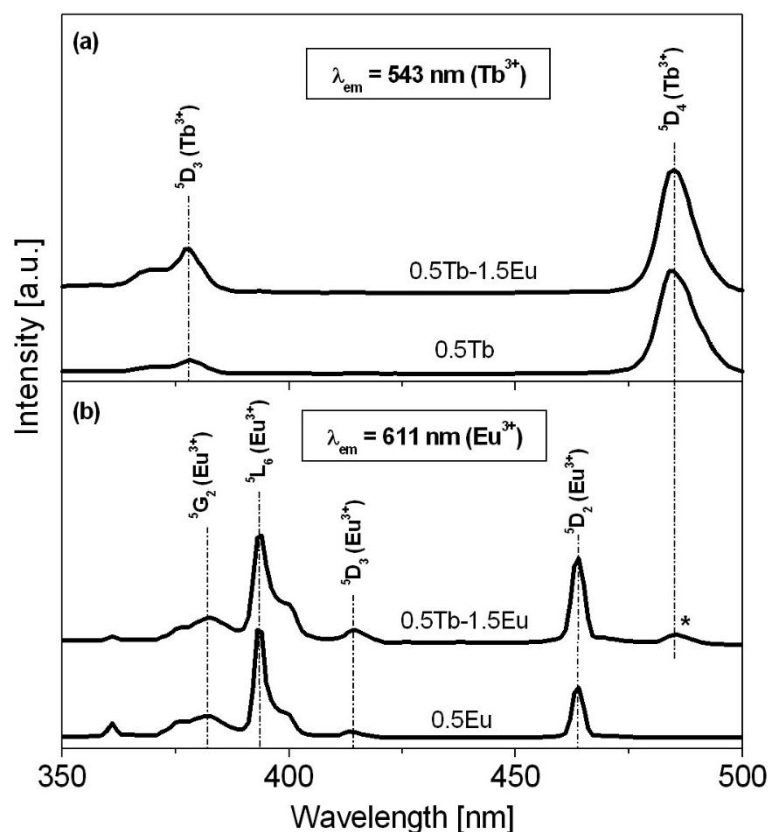
Czas życia stanu $^5D_4 (Tb^{3+})$ maleje od 1.65 ms (0.5Tb) do 1.55 ms (0.5Tb–0.5Eu) oraz 1.35 ms (0.5Tb–1.5Eu) w obecności jonów Eu^{3+} (**Tabela 28**). Zaobserwowano redukcję czasu życia stanu 5D_4 jonów Tb^{3+} (donora) ze wzrostem stężenia jonów Eu^{3+} (akceptora), co potwierdza obecność procesu transferu energii $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Z drugiej strony czas życia $^5D_4 (Tb^{3+})$ praktycznie nie zmienia się w szklach, gdzie stężenie donora (Tb^{3+}) ulega zwiększeniu od 0.5 do 1.5% wagowych. Na podstawie zmierzonych krzywych zaniku luminescencji i obliczonych czasów życia $^5D_4 (Tb^{3+})$ określono wydajność transferu energii η_{ET} , która wynosi 6% dla szkła

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

ołowiowo-boranowego zawierającego 0.5Tb–0.5Eu i wzrasta do 18% dla układu 0.5Tb–1.5Eu. Wyniki są zgodne z danymi literaturowymi dla szkieł alumiiniowo-boranowo-krzemianowych [94] oraz szkieł cynkowo-fosforanowych [95] zawierających jony Tb^{3+} i Eu^{3+} ($\eta_{ET} \approx 20\%$).

Obecność procesu transferu energii od trójwartościowych jonów Tb^{3+} do jonów Eu^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych potwierdzają również zmierzone widma wzbudzenia. **Rysunek 76** przedstawia widma wzbudzenia zmierzone w zakresie spektralnym 350 - 500 nm dla szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony Tb^{3+}/Eu^{3+} . Widma wzbudzenia były monitorowane długością fali emisji 543 nm (Tb^{3+}) oraz 611 nm (Eu^{3+}).



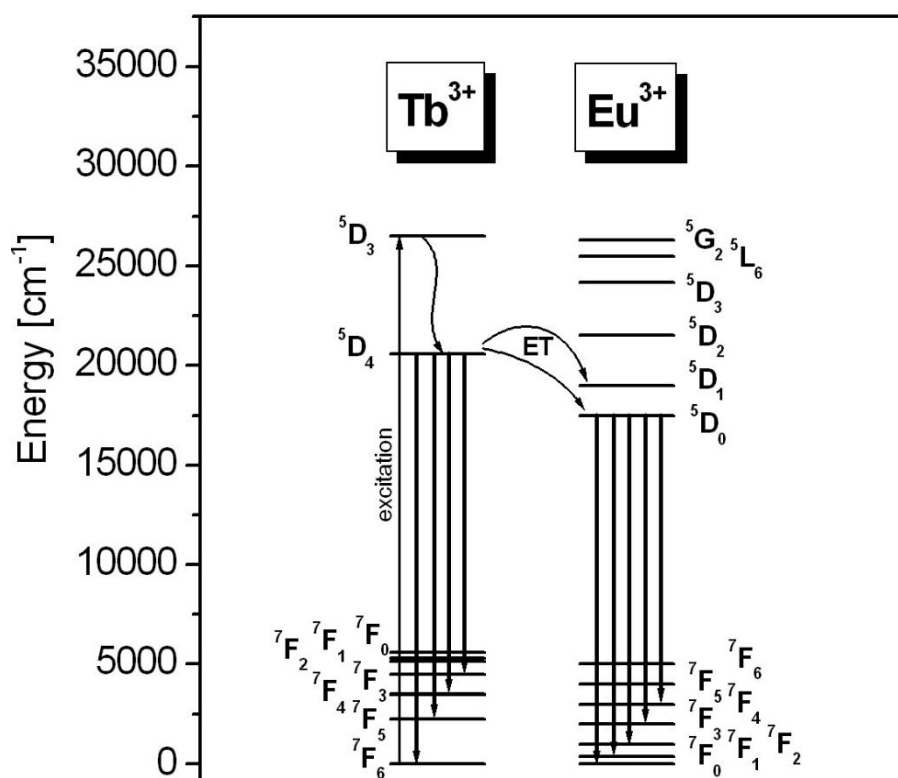
Rys. 76. Widma wzbudzenia szkieł ołowiowo-boranowych zawierających Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Widmo wzbudzenia dla szkła pojedynczo aktywowanego jonami Tb^{3+} monitorowane długością fali emisji 543 nm (przejście $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) zawiera dwa charakterystyczne pasma, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego 7F_6 do wyżej leżących stanów 5D_4 i 5D_3 . Widmo nie ulega zmianie w obecności drugiego

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

lantanowca (Eu^{3+}). Odmianą sytuację obserwujemy w przypadku widma wzbudzenia monitorowanego długością fali emisji 611 nm (przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+}). Widmo zmierzone dla szkła aktywowanego pojedynczo jonami Eu^{3+} zawiera szereg pasm, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego $^7\text{F}_0$ do stanów $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{L}_6$ i $^5\text{G}_2$. Widmo zmienia się w obecności jonów Tb^{3+} . Dla szkła zawierającego 0.5Tb–1.5Eu można zauważyć dodatkowo nowe pasmo położone przy długości fali 488 nm (*), które przypisuje się przejściu $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}). Występowanie tego pasma pochodzącego od jonów Tb^{3+} zaobserwowano również w szklach aluminiowo-boranowych [96]. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują na obecność procesu transferu energii $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ w szklach ołowiowo-boranowych [97]. Proces transferu energii od jonów Tb^{3+} do jonów Eu^{3+} przedstawiono schematycznie na **Rysunku 77**.

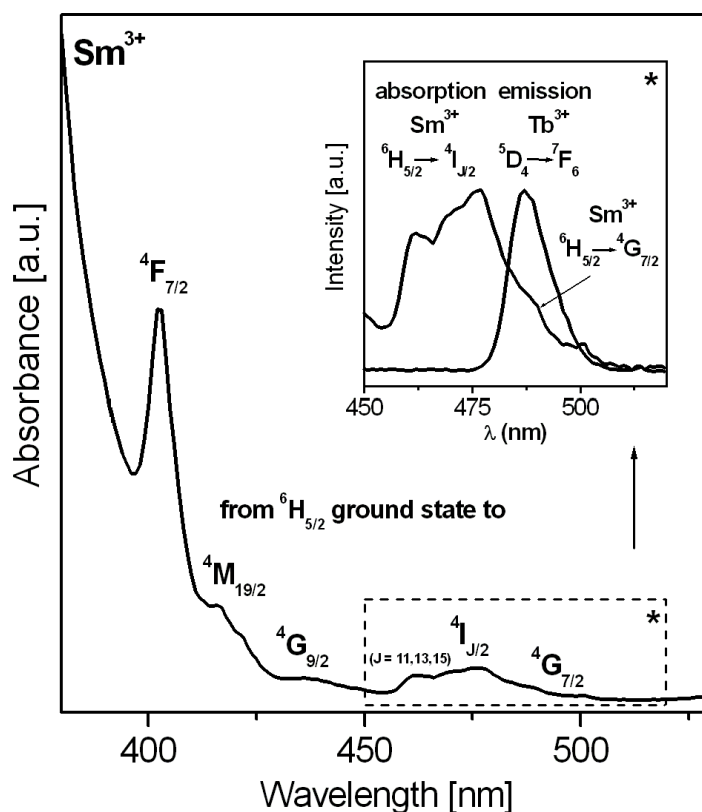


Rys. 77. Schemat poziomów energetycznych jonów $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

W przeciwieństwie do układu Tb^{3+}/Eu^{3+} , nakładanie się pasma emisji donora i pasma absorpcji akceptora zachodzi znacznie lepiej w szklach ołowiowo-boranowych aktywowanych podwójnie jonami Tb^{3+}/Sm^{3+} . **Rysunek 78** przedstawia widmo absorpcji jonów Sm^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym zmierzone w zakresie światła widzialnego. Na widmie absorpcyjnym widoczne są pasma, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego $^6H_{5/2}$ do wyżej leżących stanów jonów Sm^{3+} . W górnym prawym rogu przedstawiono słabo rozdzielone pasma absorpcji akceptora związane z następującymi przejściami jonów Sm^{3+} : $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{J/2}$ ($J = 11, 13, 15$) i $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ oraz występujące w tym zakresie spektralnym pasmo emisyjne $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (Tb^{3+}) jonów donora.

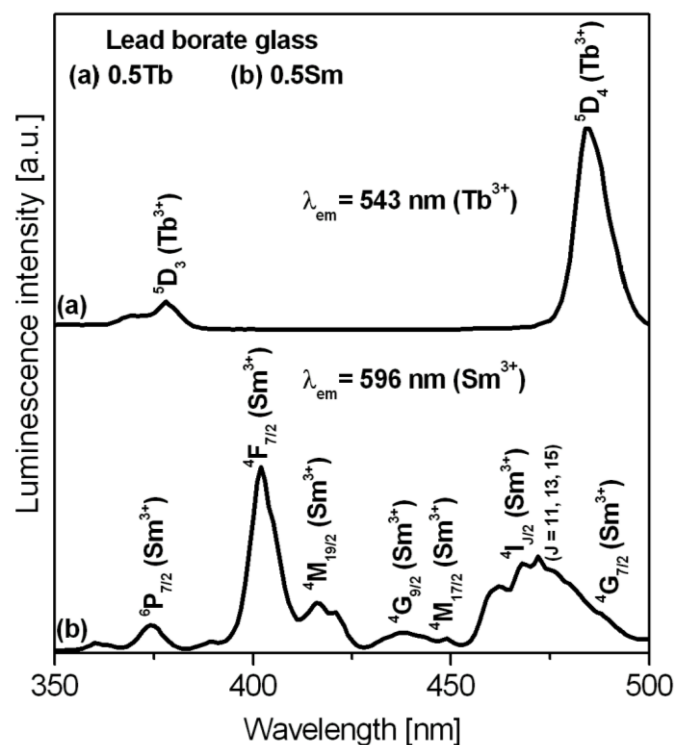


Rys. 78. Widmo absorpcji Sm^{3+} w szkło ołowiowo-boranowym. W górnym prawym rogu przedstawiono pasma absorpcyjne jonów Sm^{3+} i pasmo emisyjne jonów Tb^{3+} .

Rysunek 79 przedstawia widma wzbudzenia dla szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony Tb^{3+} i Sm^{3+} . Widma zostały zmierzone podczas monitorowania długością fali emisji 543 nm (Tb^{3+}) i 596 nm (Sm^{3+}). Dla szkła zawierającego jony Tb^{3+} zaobserwowano dwa charakterystyczne pasma odpowiadające przejściom ze stanu podstawowego 7F_6 do wyżej leżących stanów wzbudzonych 5D_4 i 5D_3 .

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych



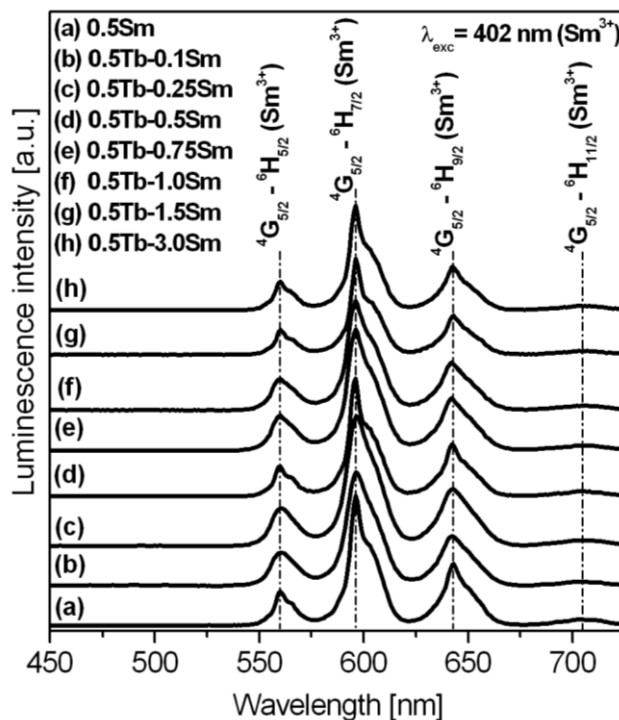
Rys. 79. Widma wzbudzenia badanych szkieł zawierających jony Tb^{3+} i Sm^{3+} .

W przeciwieństwie do jonów Tb^{3+} , widmo wzbudzenia zmierzone w zakresie spektralnym 350 - 500 nm dla szkła ołowiowo-boranowego aktywowanego jonami Sm^{3+} zawiera szereg pasm. Obserwowane na widmie pasma odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego $^6H_{5/2}$ do wyżej leżących stanów $^4G_{7/2}$, $^4I_{J/2}$ ($J = 11, 13, 15$), $^4M_{17/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4M_{19/2}$, $^4F_{7/2}$ i $^6P_{7/2}$ jonów Sm^{3+} [98]. Pasma położone przy długości fali 402 nm ma największą intensywność i odpowiada przejściu $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (Sm^{3+}). Z tego powodu, widma emisji szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony lantanowców zostały w pierwszym etapie badań zmierzone podczas wzbudzenia linią 402 nm. **Rysunek 80** przedstawia widma emisji szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych podwójnie jonami Tb^{3+}/Sm^{3+} podczas wzbudzenia linią 402 nm (Sm^{3+}). Przedstawiono również dla porównania widmo emisji zmierzone dla szkła aktywowanego pojedynczo jonami Sm^{3+} . W obydwu przypadkach widma emisji zawierają cztery charakterystyczne pasma, które odpowiadają przejściom ze stanu $^4G_{5/2}$ do niżej leżących stanów $^6H_{J/2}$ ($J = 5, 7, 9, 11$) jonów Sm^{3+} . Najintensywniejsze pasmo emisji w zakresie pomarańczowo-czerwonym, przy długości fali 596 nm, odpowiada

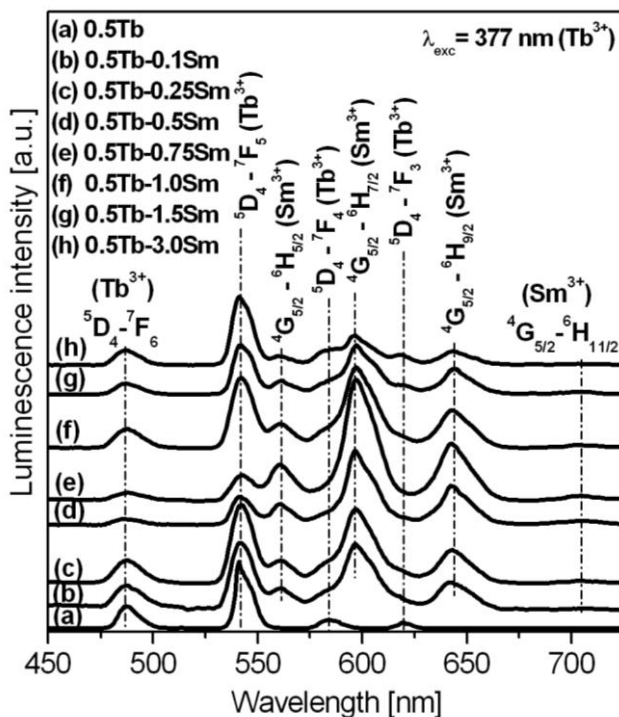
IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

przejściu $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (Sm^{3+}). Widma emisji nie zmieniają się w obecności Tb^{3+} podczas bezpośredniego wzbudzenia jonów Sm^{3+} .



Rys. 80. Widma emisji szkieł zawierających jony Tb^{3+}/Sm^{3+} podczas wzbudzenia Sm^{3+} .

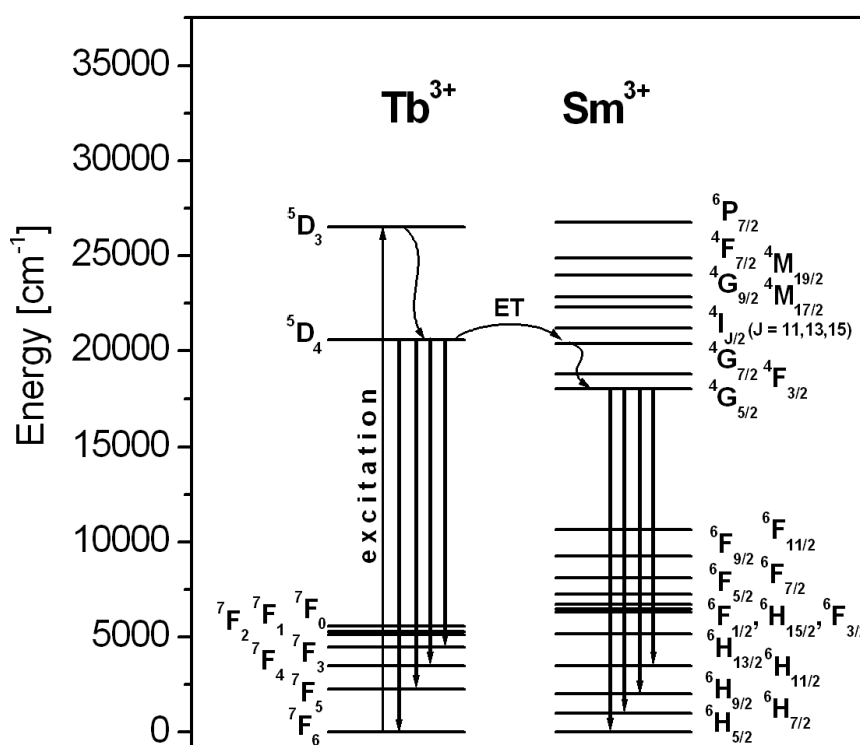


Rys. 81. Widma emisji szkieł zawierających jony Tb^{3+}/Sm^{3+} podczas wzbudzenia Tb^{3+} .

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Odmianą sytuację zaobserwowano w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie aktywowanych jonami Tb^{3+}/Sm^{3+} podczas wzbudzenia linią 377 nm (Tb^{3+}). Obecność na **Rysunku 81** pasm emisyjnych związanych z przejściami trójwartościowych jonów Sm^{3+} podczas bezpośredniego wzbudzenia jonów Tb^{3+} świadczy o zachodzącym procesie transferu energii wzbudzenia $Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$. Podczas wzbudzenia szkła długością fali 377 nm (Tb^{3+}), widma emisji zawierają pasma odpowiadające przejściom $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) jonów Tb^{3+} oraz przejściom $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ ($J = 5, 7, 9, 11$) jonów Sm^{3+} . Przejścia w układzie Tb^{3+}/Sm^{3+} przedstawiono schematycznie na **Rysunku 82**.



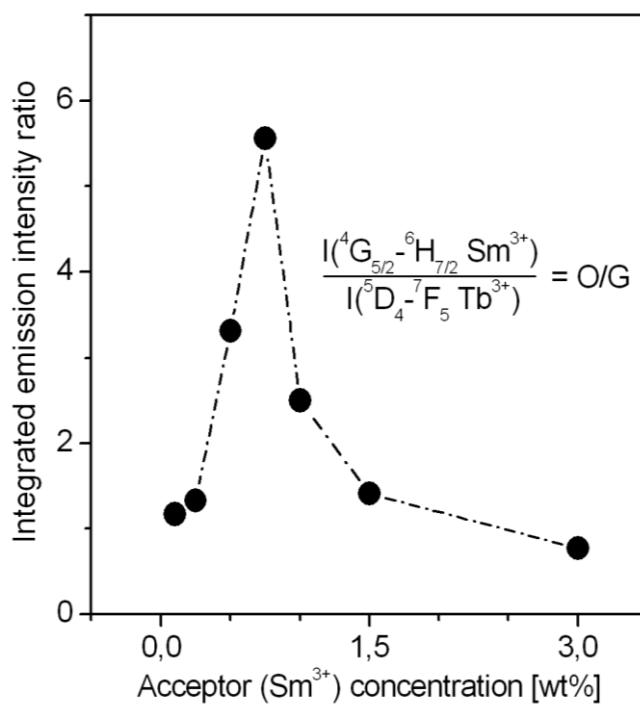
Rys. 82. Schemat poziomów energetycznych jonów Tb^{3+}/Sm^{3+} .

Porównano w szczególności zmianę intensywności pasm emisyjnych związanych z głównymi przejściami $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (Sm^{3+}) w zakresie pomarańczowo-czerwonym przy 596 nm oraz $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) w zakresie zielonym w funkcji stężenia jonów akceptora (Sm^{3+}). Z widm emisji szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony Tb^{3+}/Sm^{3+} podczas wzbudzenia Tb^{3+} przedstawionych na **Rysunku 81** jasno wynika, że intensywność przejścia emisyjnego $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) maleje,

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

podczas gdy intensywność przejścia ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (Sm^{3+}) rośnie ze wzrostem stężenia akceptora do 0.75% Sm^{3+} .



Rys. 83. Zależność relacji intensywności przejść emisyjnych związanych z głównymi przejściami ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (Sm^{3+}) i ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}) w funkcji stężenia aktywatora.

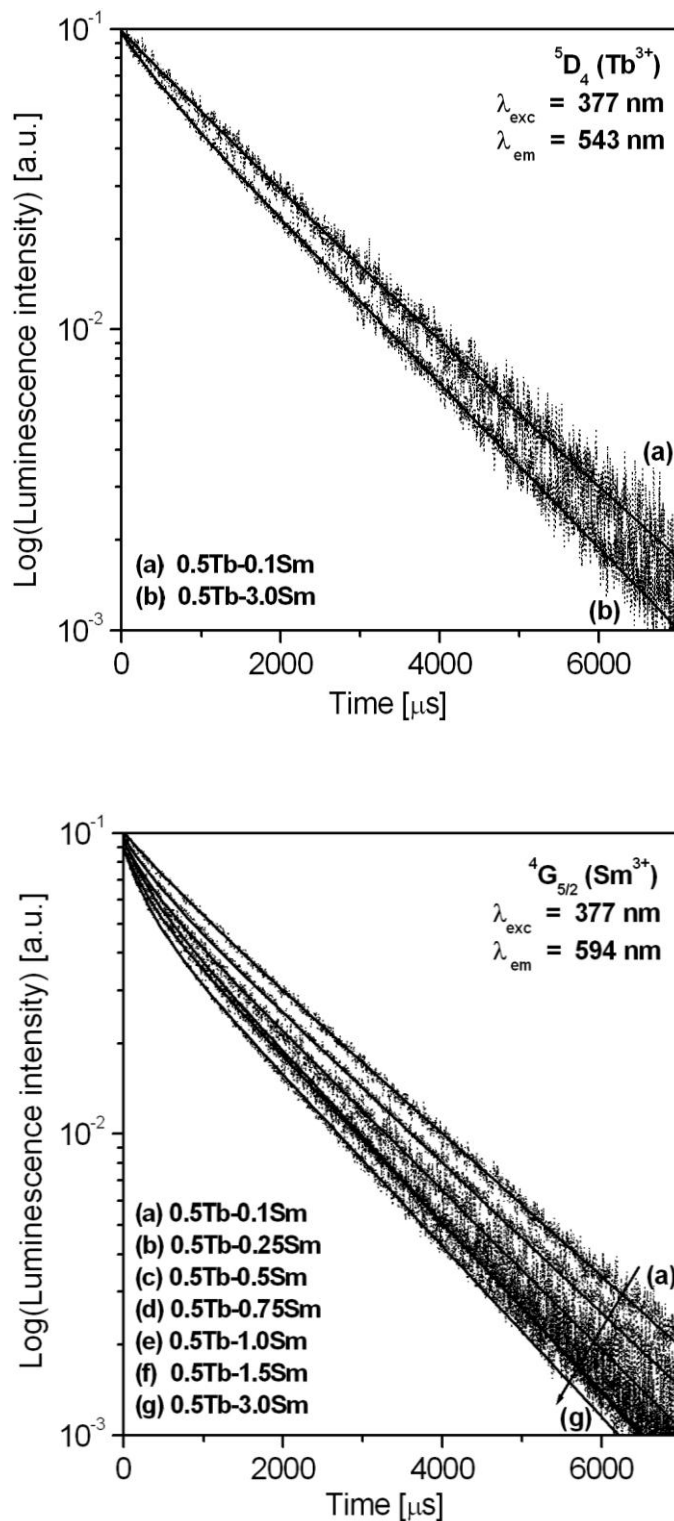
Powyżej stężenia 0.75% Sm^{3+} obserwuje się zależność odwrotną: intensywność przejścia emisji ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (Sm^{3+}) maleje w porównaniu do intensywności przejścia ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}) z dalszym wzrostem stężenia jonów akceptora do 3% Sm^{3+} . Zależność tą przedstawiono schematycznie na **Rysunku 83**. Odpowiedzialne za te zjawiska są procesy relaksacji krzyżowej występujące w szklach ołowiowo-boranowych zawierających wyższe stężenia akceptora (jonów Sm^{3+}). Wykazały to szczegółowe badania spektroskopowe przedstawione w dalszej części tego rozdziału.

W celu obliczenia wydajności transferu energii wzbudzenia w szklach zawierających jony Tb^{3+}/Sm^{3+} zmierzono krzywe zaniku luminescencji ze stanu 5D_4 (Tb^{3+}). Krzywe zaniku zarejestrowano przy wzbudzeniu linią 377 nm oraz monitorowaniu długością fali emisji 543 nm (przejście ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ jonów Tb^{3+}). Zmierzono również krzywe zaniku luminescencji ze stanu ${}^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}) monitorując długością fali emisji 596 nm (przejście ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{1/2}$ jonów Sm^{3+}) podczas wzbudzenia

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

jonów Tb^{3+} linią 377 nm. Krzywe zaniku z obydwu stanów 5D_4 (Tb^{3+}) i $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}) w szklach ołowiowo-boranowych przedstawiono na **Rysunku 84**.



Rys. 84. Krzywe zaniku luminescencji ze stanu 5D_4 (Tb^{3+}) i $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}) w szklach ołowiowo-boranowych domieszkowanych podwójnie jonami Tb^{3+}/Sm^{3+} .

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

Na podstawie krzywych zaniku luminescencji wyznaczono czas życia stanu 5D_4 (Tb^{3+}). Zmierzone czasy życia 5D_4 (Tb^{3+}) ulegają zmniejszeniu ze wzrostem stężenia jonów akceptora (Sm^{3+}), co potwierdza transfer energii wzbudzenia od Tb^{3+} do Sm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych. Obliczone na podstawie zmierzonych czasów życia 5D_4 (Tb^{3+}) wydajności transferu energii η_{ET} zwiększają się od 0.6% (0.5Tb-0.1Sm) do 16% (0.5Tb-3.0Sm) ze wzrostem stężenia akceptora. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 29**.

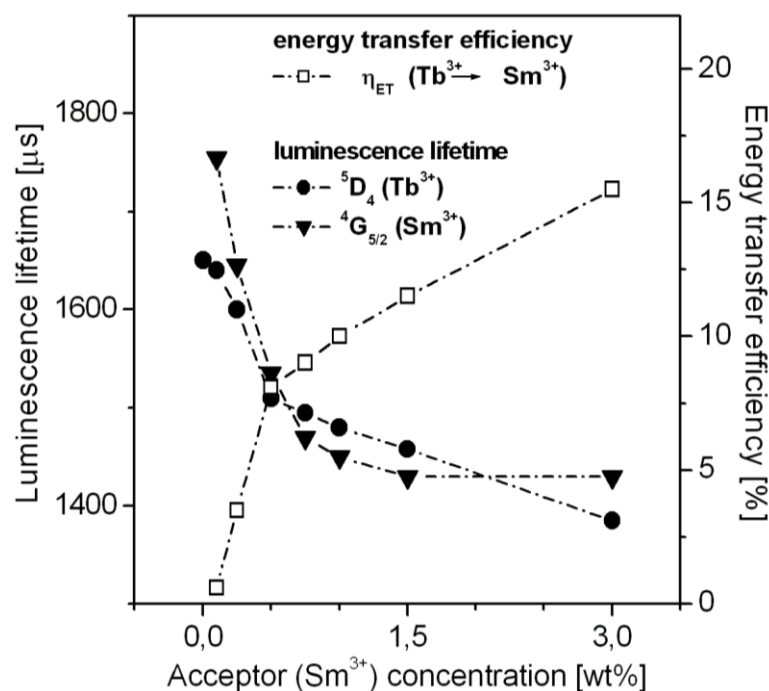
Tabela 29. Zmierzone czasy życia luminescencji 5D_4 (Tb^{3+}) oraz wydajności transferu energii w szklach ołowiowo-boranowych zawierających jony Tb^{3+}/Sm^{3+} .

Szkło	Zmierzony czas życia stanu 5D_4 (Tb^{3+}) τ [μs]	Wydajność transferu energii η_{ET} [%]	Szybkość prawdopodobieństwa transferu energii P [s^{-1}]
0.5Tb	1650	-	-
0.5Tb-0.1Sm	1640	0.6	4
0.5Tb-0.25Sm	1600	3	19
0.5Tb-0.5Sm	1517	8	53
0.5Tb-0.75Sm	1500	9	61
0.5Tb-1.0Sm	1480	10	70
0.5Tb-1.5Sm	1468	11	75
0.5Tb-3.0Sm	1385	16	116

Podobną zależność wykazują krzywe zaniku luminescencji ze stanu $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}). Zmierzone czasy życia $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}) ulegają również zmniejszeniu ze wzrostem stężenia akceptora. W obydwu przypadkach obserwuje się nieliniową zależność zmian czasów życia stanów wzbudzonych jonów lantanowców w funkcji stężenia jonów akceptora, to znaczy, szybką zmianę (redukcję) czasów życia 5D_4 (Tb^{3+}) i $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}) ze wzrostem stężenia jonów Sm^{3+} do około 0.5-0.75%. Powyżej tego stężenia następuje powolne zmniejszanie się zmierzonych czasów życia z dalszym wzrostem stężenia jonów Sm^{3+} . Powyższe spostrzeżenia potwierdzają opisane wcześniej badania widm emisyjnych szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony Tb^{3+}/Sm^{3+} w funkcji stężenia Sm^{3+} (**Rys. 81**). Zależność czasów życia stanów wzbudzonych i wydajności transferu energii w funkcji stężenia akceptora przedstawiono schematycznie na **Rysunku 85**.

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych



Rys. 85. Zależność wybranych parametrów spektroskopowych (czasów życia stanów wzbudzonych i wydajności transferu energii) w funkcji stężenia akceptora.

Ostatni etap badań opisany w tym rozdziale dotyczy analizy krzywych zaniku luminescencji ze stanu $^4G_{5/2}$ (Sm³⁺) w szklach ołowiowo-boranowych aktywowanych podwójnie jonami Tb³⁺/Sm³⁺. Badania widm emisyjnych i kinetyki ich zaniku sugerują silne wygaszanie ze wzrostem stężenia jonów akceptora (Sm³⁺). Można to wyjaśnić niepromienistym procesem przekazywania energii pomiędzy jonami Sm³⁺ na drodze relaksacji krzyżowej. Obliczenia teoretyczne wykorzystujące model Inokuti-Hirayama potwierdzają powyższą hipotezę. Analizując krzywe zaniku emisji przedstawione na **Rysunku 84** można zauważyć, że ich charakter zmienia się z eksponencjalnego na nieeksponencjalny. W oparciu o kinetykę zaniku emisji ze stanu $^4G_{5/2}$ (Sm³⁺) w szkło ołowiowo-boranowym w ramach modelu Inokuti-Hirayama wyznaczono, podobnie jak dla układu Yb³⁺/Tm³⁺, parametry oddziaływania donor-akceptor i krytyczny promień oddziaływania korzystając z zależności (8-11) podanych w **Rozdziale 3.1**. Obliczono parametr sprzężenia C_{D-A} oraz prawdopodobieństwo transferu energii W_{D-A} . Uzyskane parametry w wyniku dopasowania krzywych zaniku emisji ze stanu $^4G_{5/2}$ (Sm³⁺) dla badanych szkieł podano w **Tabeli 30**. Prawdopodobieństwo transferu energii W_{D-A} rośnie od 569 s⁻¹ do 704 s⁻¹ ze wzrostem stężenia jonów Sm³⁺. Otrzymane wyniki

IV. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DISKUSJA

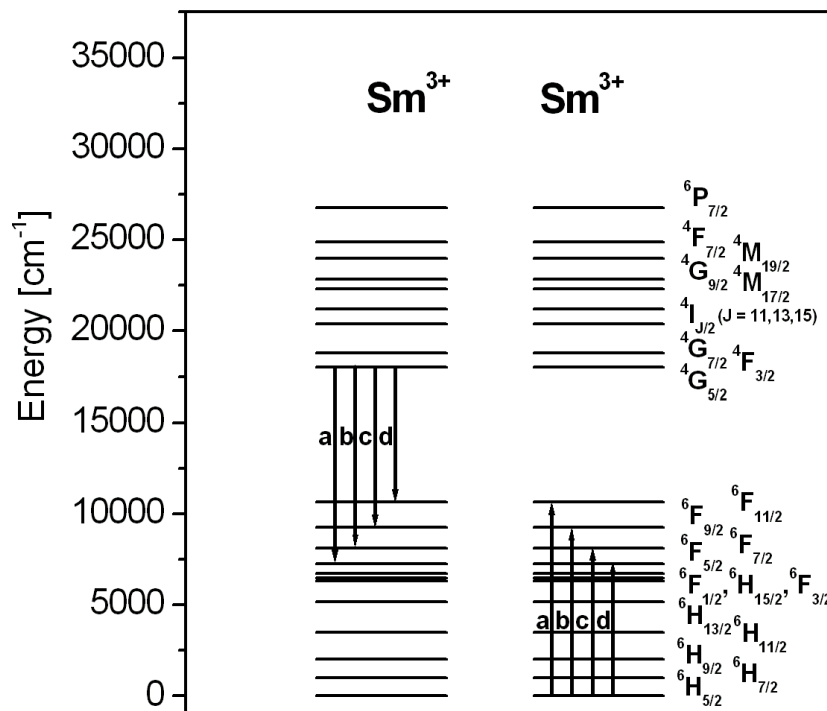
Rozdział 3. Procesy transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych

potwierdzają wcześniej przyjętą hipotezę, że odpowiadają za to niepromieniste procesy transferu energii pomiędzy jonami Sm^{3+} na drodze relaksacji krzyżowej.

Tabela 30. Parametry otrzymane w wyniku analizy krzywych zaniku luminescencji ze stanu $^4\text{G}_{5/2}$ (Sm^{3+}) w szklach ołowiowo-boranowych domieszkowanych podwójnie jonami $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ w ramach modelu Inokuti-Hirayama.

Szkło	Stężenie Sm^{3+} N_A [10^{20} jon cm^{-3}]	τ [μs]	α	R_0 [\AA]	$C_{D-A} \times 10^{-53}$ [$\text{m}^6 \text{s}^{-1}$]	W_{D-A} [s^{-1}]
0.5Tb-0.1Sm	0.18	1755	0.10	9.08	31.90	569
0.5Tb-0.25Sm	0.45	1645	0.12	7.11	7.85	608
0.5Tb-0.5Sm	0.89	1535	0.17	6.36	4.31	651
0.5Tb-0.75Sm	1.35	1470	0.22	6.03	3.27	680
0.5Tb-1.0Sm	1.78	1450	0.23	5.58	2.10	689
0.5Tb-1.5Sm	2.70	1430	0.25	5.00	1.09	698
0.5Tb-3.0Sm	5.39	1430	0.37	4.52	0.60	704

Rozkład stanów energetycznych jonów Sm^{3+} sprzyja występowaniu procesów relaksacji krzyżowej, co schematycznie przedstawiono na **Rysunku 86**. Obecność tych procesów prowadzi do zjawiska stężeniowego wygaszania luminescencji [99-101].



Rys. 86. Schemat poziomów energetycznych jonów Sm^{3+} z możliwymi przejściami na drodze relaksacji krzyżowej.

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza widm luminescencji i kinetyki ich zaniku potwierdziła obecność procesu przekazywania energii wzbudzenia między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych. Szczegółowa analiza wyników badań pozwoliła na sformułowanie poniższych wniosków:

1. Zaobserwowano transfer energii od Yb^{3+} do Tm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych. Ze względu na silne drgania między atomami boru i tlenu w matrycy szkła ołowiowo-boranowego nie obserwuje się emisji w zakresie bliskiej podczerwieni i konwersji promieniowania podczerwonego na światło niebieskie mimo bardzo wydajnego procesu przekazywania energii wzbudzenia od jonów Yb^{3+} do jonów Tm^{3+} .
2. Zaobserwowano transfer energii od Dy^{3+} do Tb^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych. Mechanizm transferu energii na drodze oddziaływań typu dipol-dipol obowiązuje jedynie dla małych stężeń aktywatora (do 3% Tb^{3+}). Powyżej tego stężenia obserwuje się zjawisko stężeniowego wygaszania luminescencji. Dalsze zwiększenie stężenia akceptora (powyżej 5% Tb^{3+}) prowadzi do częściowej krystalizacji szkła ołowiowo-boranowego. Rentgenowska analiza fazowa wykazała obecność fazy krystalicznej TbBO_3 .
3. Zaobserwowano transfer energii od Tb^{3+} do Ln^{3+} (gdzie $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$) w szklach ołowiowo-boranowych. Określono wzajemne relacje intensywności głównych pasm emisyjnych jonów lantanowców w funkcji stężenia donora (Tb^{3+}) i akceptora (Eu^{3+}), które jednoznacznie świadczą o kierunku procesu transferu energii $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Transfer energii wzbudzenia od jonów Tb^{3+} do jonów Sm^{3+} jest ograniczony występowaniem procesów relaksacji krzyżowej w szklach ołowiowo-boranowych zawierających wyższe stężenia akceptora (jonów Sm^{3+}).

VI. WYKAZ LITERATURY

VI. WYKAZ LITERATURY

- [1] R. Reisfeld, Struct. Bonding (Berlin), 13 (1975) 53
- [2] R. Reisfeld, Struct. Bonding (Berlin), 22 (1975) 123
- [3] C.A. Gressler, J.E. Shelby, J. Appl. Phys. 64 (1988) 4450
- [4] C.A. Gressler, J.E. Shelby, J. Appl. Phys. 66 (1989) 1127
- [5] A. Tawansi, I. Gohar, D. Holland, N. El-Shishtawi, J. Phys. D: Appl. Phys. 21 (1988) 607
- [6] J. Pisarska, W.A. Pisarski, Chapter 4 in Handbook on Borates: Chemistry, Production and Applications (Ed. M.P. Chung), Series: Materials Science and Technologies, ISBN: 978-1-60741-822-1, Nova Publishers, New York (2010) 107-158
- [7] G.A. Kumar, E. De la Rosa-Cruz, A. Martinez, N.V. Unnikrishnan, K. Ueda, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 69
- [8] J. Pisarska, W.A. Pisarski, J. Opt. Adv. Mater. 7 (2005) 2667
- [9] W.A. Pisarski, J. Pisarska, Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A 47 (2006) 159
- [10] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, M. Mączka, W. Ryba-Romanowski, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 2452
- [11] W.A. Pisarski, J. Pisarska, M. Mączka, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, T. Goryczka, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Spectrochim. Acta A 79 (2011) 696
- [12] W.A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Pisarska, J. Alloys Compd. 451 (2008) 220
- [13] W.A. Pisarski, T. Goryczka, B. Wodecka-Duś, M. Płońska, J. Pisarska, Mater. Sci. Eng. B 122 (2005) 94
- [14] W.A. Pisarski, J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, J. Mol. Struct. 744-747 (2005) 515
- [15] W.A. Pisarski, J. Pisarska, M. Mączka, W. Ryba-Romanowski, J. Mol. Struct. 792 (2006) 207
- [16] W.A. Pisarski, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 17 (2006) 245
- [17] J. Pisarska, J. Mol. Struct. 887 (2008) 201
- [18] J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Opt. Appl. 38 (2008) 211

VI. WYKAZ LITERATURY

- [19] J. Pisarska, W.A. Pisarski, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J Glass Sci. Technol. B* 50 (2009) 189
- [20] W.A. Pisarski, T. Goryczka, J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 2427
- [21] C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, 1998, pp. 101–264
- [22] P. Babu, C.K. Jayasankar, *Physica B* 279 (2000) 262
- [23] C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, S. Surendra Babu, P. Babu, *J. Alloys Compd.* 374 (2004) 22
- [24] V. Venkatramu, D. Navarro-Urrios, P. Babu, C.K. Jayasankar, V. Lavin, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 929
- [25] V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, *Spectrochim. Acta A* 63 (2006) 276
- [26] A. Thulasiramudu, S. Buddhudu, *Spectrochim. Acta A* 66 (2007) 323
- [27] G. Lakshminarayana, S. Buddhudu, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 181
- [28] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 45
- [29] W.A. Pisarski, J. Pisarska, L. Žur, T. Goryczka, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1051
- [30] L. Žur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, *J. Non-Cryst. Solids* 377 (2013) 114
- [31] M.B. Saisudha, J. Ramakrishna, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 6186
- [32] W.A. Pisarski, *Phys. Stat. Sol. B* 242 (2005) 2910
- [33] J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 47 (2006) 553
- [34] J. Pisarska, W.A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Mol. Struct.* 792 (2006) 201
- [35] J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 223
- [36] W.A. Pisarski, Ł. Grobelny, J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Laser Physics* 20 (2010) 649
- [37] J. Pisarska, W.A. Pisarski, W. Ryba-Romanowski, *Opt. Laser Technol.* 42 (2010) 805

VI. WYKAZ LITERATURY

- [38] L.C. Courrol, B.L.S. de Lima, L.R.P. Kassab, V.D. Del Cacho, S.H. Tatum, L. Gomes, N.U. Wetter, J. Non-Cryst. Solids 348 (2004) 98
- [39] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 6171
- [40] W.A. Pisarski, J. Mol. Struct. 744-747 (2005) 473
- [41] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Pisarska, W.A. Pisarski, J. Lumin. 122-123 (2007) 62
- [42] S. Pelli, M. Bettinelli, M. Brenci, R. Calzolari, A. Chiasera, M. Ferrari, G. Nunzi Conti, A. Speghini, L. Zampedri, J. Zheng, G.C. Righini, J. Non-Cryst. Solids 345-346 (2004) 372
- [43] H. Lin, S. Jiang, J. Wu, F. Song, N. Peyghambarian, E.Y.B. Pun, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 812
- [44] H. Lin, S. Tanabe, L. Lin, Y.Y. Hou, K. Liu, D.L. Yang, T.C. Ma, J.Y. Yu, E.Y.B. Pun, J. Lumin. 124 (2007) 167
- [45] E.A. dos Santos, L.C. Courrol, L.R.P. Kassab, L.Gomes, N.U. Wetter, N.D. Vieira Jr, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Lumin. 124 (2007) 200
- [46] L.C. Courrol, L.R.P. Kassab, M.E. Fukumoto, N.U. Wetter, S.H. Tatum, N.I. Morimoto, J. Lumin. 102-103 (2003) 91
- [47] Y.G. Choi, K. Hon Kim, J. Heo, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2762
- [48] H. Yamauchi, Y. Ohishi, Opt. Mater. 27 (2005) 679
- [49] S. Xu, Z. Yang, S. Dai, G. Wang, L. Hu, Z. Jiang, J. Non-Cryst. Solids 347 (2004) 197
- [50] Z. Yang, Z. Jiang, J. Lumin. 121 (2006) 149
- [51] L.R.P. Kassab, L.C. Courrol, R. Seragioli, N.U. Wetter, S.H. Tatum, L. Gomes, J. Non-Cryst. Solids 348 (2004) 94
- [52] M.V. Vijaya Kumar, K. Rama Gopal, R.R. Reddy, G.V. Lokeswara Reddy, B.C. Jamalaiah, J. Lumin. 142 (2013) 128
- [53] U.R. Rodriguez-Mendoza, E.A. Lalla, J.M. Caceres, F. Rivera-Lopez, S.F. Leon-Luis, V. Lavin, J. Lumin. 131 (2011) 1239
- [54] W.A. Pisarski, T. Goryczka, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 492

VI. WYKAZ LITERATURY

- [55] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Chem. Phys. Letters* 472 (2009) 217-219
- [56] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Opt. Mater.* 31 (2009) 45-49
- [57] W.A. Pisarski, Ł. Grobelny, J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 8088
- [58] H. Wen, P.A. Tanner, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1602
- [59] S. Kaur, P. Kaur, G.P. Singh, D. Arora, S. Kumar, D.P. Singh, *J. Lumin.* 180 (2016) 190
- [60] Q.Y. Zhang, T. Li, Z.H. Jiang, X.H. Li, S. Buddhudu, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 171911
- [61] S.Q. Xu, D.W. Feng, Z.X. Zhang, L.Y. Zhang, S.L. Zhao, Z.H. Jiang, *Mater. Sci. Eng. B* 122 (2005) 236
- [62] H.T. Sun, Z.C. Duan, G. Zhou, C.L. Yu, M.S. Liao, L.L. Hu, J.J. Zhang, Z.H. Jiang, *Spectrochim. Acta A* 63 (2006) 149
- [63] N.K. Giri, A.K. Singh, S.B. Rai, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 033102
- [64] A. Kermaoui, G. Özen, Ph. Goldner, J.P. Denis, F. Pellé, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 677
- [65] G. Özen, X. Wu, J.P. Denis, A. Kermaoui, F. Pellé, B. Blanzat, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993), 1533
- [66] A. Mohan Babu, B.C. Jamalaiah, T. Chengaiah, G.V. Lokeswara Reddy, L. Rama Moorthy, *Physica B* 406 (2011) 3074
- [67] M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978
- [68] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb and A. Pajęczkowska, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 5495
- [69] L.R.P. Kassab, L.C. Courrol, A.S. Morais, S.H. Tatum, N.U. Wetter, L. Gomes, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002) 2921
- [70] M. Ajroud, M. Haonari, H. Ben Ouada, H. Maaref, A. Brenier, B. Champagnon, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 523
- [71] S. Rada, E. Culea, M. Rada, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1277
- [72] S. Rada, P. Pascuta, M. Culea, V. Maties, M. Rada, M. Barlea, E. Culea, *J. Mol. Struct.* 924–926 (2009) 89

VI. WYKAZ LITERATURY

- [73] H. Sun, L. Zhang, L. Wen, M. Liao, J. Zhang, L. Hu, S. Dai, Z. Jiang, Appl. Phys. B 80 (2005) 881
- [74] A. Kos, I. Czopek, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, J. Rare Earths 32 (2014) 263
- [75] Z. Shan, D. Chen, Y. Yu, P. Huang, H. Lin, Y. Wang, J. Mater. Sci. 45 (2010) 2775
- [76] R.F. Wei, H. Zhang, F. Li, H. Guo, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 34
- [77] J.J. Velázquez, V.D. Rodríguez, A.C. Yanes, J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113530
- [78] J. Pisarska, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 285101
- [79] J. Pisarska, A. Kos, E. Pietrasik, W.A. Pisarski, Mater. Letters 129 (2014) 146
- [80] X.Y. Sun, M. Gu, S.M. Huang, X.L. Liu, B. Liu, Ch. Ni, Physica B 404 (2009) 111
- [81] X. Wan, Y. Lin, S. Tie, J. Shen, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 3424
- [82] V. Naresh, S. Buddhudu, J. Lumin. 137 (2013) 15
- [83] D.L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids, J. Chem. Phys. 21 (1953) 836
- [84] R. Reisfeld, E. Greenberg, R. Velapoldi, B. Barnett, J. Chem. Phys. 56 (1972) 1698
- [85] T. Forster, Intermolecular energy migration and fluorescence, Ann. Phys. 2 (1948) 55
- [86] W.A. Pisarski, L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, J. Appl. Phys. 113 (2013) 143504
- [87] Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Qiao, H. Liu, D. Liu, J. Lumin. 134 (2013) 724
- [88] Y. Zhang, Z. Zhu, Y. Qiao, Mater. Letters 93 (2013) 9
- [89] J. Pisarska, A. Kos, W.A. Pisarski, Spectrochim. Acta A 129 (2014) 649
- [90] C. Zu, Y. Wang, J. Chen, B. Han, H. Tao, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2435
- [91] P. Abdul Azeem, M. Kalidasan, R.R. Reddy, K. Ramagopal, Opt. Commun. 285 (2012) 3787
- [92] L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, J. Alloys Compd. 578 (2013) 512
- [93] N. Duhamel-Henry, J.L. Adam, B. Jacquier, C. Linares, Opt. Mater. 5 (1996) 197
- [94] S. Zhao, F. Xin, S. Xu, D. Deng, L. Huang, H. Wang, Y. Hua, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2424
- [95] U. Caldino, E. Alvarez, A. Speghini, M. Bettinelli, J. Lumin. 135 (2013) 216
- [96] Ch. Zhao, J. Cai, R. Li, S. Tie, X. Wan, J. Shen, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 604

VI. WYKAZ LITERATURY

- [97] J. Pisarska, A. Kos, M. Sołtys, L. Żur, W.A. Pisarski, J. Non-Cryst. Solids 388 (2014) 1-5
- [98] A. Herrera, R.G. Fernandes, A.S.S.de Camargo, A.C. Hernandez, S. Buchner, C. Jacinto, N.M. Balzaretti, J. Lumin. 171 (2016) 106
- [99] A. Mohan Babu, B.C. Jamalaiah, T. Sasikala, S.A. Saleem, L. Rama Moorthy, J. Alloys Compd. 509 (2011) 4743
- [100] S. Arunkumar, K. Marimuthu, J. Alloy. Compd. 565 (2013) 104
- [101] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, V. Sudarsan, J. Alloys Compd. 647 (2015) 209

VII. WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC

- [1] J. Polak, M. Bartoszek, **A. Kos**, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Spectroscopic study of humic substances extracted from bottom sediment and water*, Fresenius Environmental Bulletin, 19, 1260–1264, 2010.
- [2] J. Polak, M. Bartoszek, **A. Kos**, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Properties of humic substances extracted from sediment at Goczałkowice Dam Reservoir*, Fresenius Environmental Bulletin, 19, 2873-2882, 2010.
- [3] I. Czopek, **A. Kos**, M. Żądło, S. Maślanka, A. Hałas, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Liposomes as carriers of anticancer drugs*, Contemporary Oncology, 110, 29-30, 2011.
- [4] A. Hałas, I. Czopek, D. Pentak, **A. Kos**, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Liposomes application for transport vanadium (IV) complexes in antitumor therapy*, Contemporary Oncology 1, 32–35, 2011.
- [5] J. Polak, M. Bartoszek, M. Żądło, **A. Kos**, *The spectroscopic studies of humic acid extracted from sediment collected at different seasons*, Chemosphere, 84, 1548-1555, 2011.
- [6] J. Równicka-Zubik, I. Czopek, A. Hartabus, Z. Zawada, M. Maciążek-Jurczyk, T. Szkudlarek, A. Sułkowska, **A. Kos**, M. Żądło, W. W. Sułkowski, *Liposomes as carriers of anticancer medicines*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 555, 218-224, 2012.
- *[7] **A. Kos**, I. Czopek, J. Psarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *Energy transfer processes from Yb^{3+} to Ln^{3+} ($Ln = Er$ or Tm) in heavy metal glasses*, Journal of Rare Earths, 32, 273-276, 2014.
- *[8] J. Pisarska, **A. Kos**, L. Żur, M. Sołtys, W.A. Pisarski, *Energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} in lead borate glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 388, 1-5, 2014.
- *[10] J. Pisarska, **A. Kos**, E. Pietrasik, W.A. Pisarski, *Energy transfer from Dy^{3+} to Tb^{3+} in lead borate glass*, Materials Letters, 129, 146-148, 2014.
- *[11] J. Pisarska, **A. Kos**, W.A. Pisarski, *Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses doubly doped with Dy^{3+} - Tb^{3+} and Tb^{3+} - Eu^{3+} ions*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 129, 649-653, 2014.

[12] S. Maślanka, **A. Kos**, M. Bańczyk, I. Czopek, Ł. Adam, J. Dorszewska, K. Starczewska, *Badanie stężenia kwasu mlekowego, otrzymanego w procesie fermentacji mlekowej laktozy, zawartej w serwatce poprodukcyjnej przy udziale Lactobacillus (Study of concentration of lactic acid obtained in the process of lactic fermentation of lactose contained in the spent whey using Lactobacillus)*, Chemik, 4, 241-245, 2015.

*[13] J. Pisarska, **A. Kos**, M. Sołtys, A. Górny, E. Pietrasik, W.A. Pisarski, *Energy transfer from Tb³⁺ to Sm³⁺ in lead borate glass*, wysłane do Journal of Luminescence.

VIII. WYKAZ KOMUNIKATÓW KONFERENCYJNYCH

Wystąpienie ustne na konferencji międzynarodowej:

A. Kos, I. Czopek, M. Żądło, S. Maślanka, N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, W.W. Sułkowski, *The spectroscopic study of seasonal changes of properties humic acids extracted from bottom sediments*, 9th International Conference Humic Substances in Ecosystems, Karpacz 2011.

Postery na konferencjach międzynarodowych:

[1] M. Bartoszek, J. Polak, **A. Kos**, W.W. Sułkowski, *Spectroscopic Study of Humic Substances Extracted from Bottom Sediment and Water*, XXIX European Congress on Molecular Spectroscopy, Opatija, Chorwacja 2008.

[2] M. Bartoszek, J. Polak, **A. Kos**, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Properties of Humic Substances Extracted from Bottom Sediment at Goczałkowice Dam Reservoir*, International Scientific Conference Humic Substances in Ecosystems 8, Šoporňa, Słowacja 2009.

[3] M. Bartoszek, J. Polak, **A. Kos**, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *NMR Studies of Humic Substances Extracted from Bottom Sediment and Water*, International Scientific Conference Humic Substances in Ecosystems 8, Šoporňa, Słowacja 2009.

[4] M. Bartoszek, J. Polak, **A. Kos**, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Spectroscopic study of humic substances extracted from sediment at Goczałkowice Dam Reservoir*, XV Meeting of the International Humic Substances Society, Puerto de la Cruz, Teneryfa 2010.

[5] N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, **A. Kos**, I. Czopek, J. Płoszaj, W.W. Sułkowski, *Forms of Phosphorus in Bottom Sediments from the Goczałkowice Dam Reservoir*, The 18th International Conference on Phosphorus Chemistry, Wrocław 2010.

[6] **A. Kos**, S. Maślanka, I. Czopek, N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, W.W. Sułkowski, *Comparative adsorption of heavy metals to humic and fulvic acids accumulated in bottom sediments of Goczałkowice Reservoir*, 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Gdańsk 2010.

[7] N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, **A. Kos**, I. Czopek, J. Płoszaj, W.W. Sułkowski, *An Assessment of Heavy Metals Pollution with Interactions Between*

Phosphorus and Heavy Metals in Bottom Sediments from Goczałkowice Reservoir, 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Gdańsk 2010.

[8] J. Polak, M. Bartoszek, **A. Kos**, M. Żądło, W.W. Sułkowski, *The EPR study of humic acid extracted from sediment collected at various seasons*, 30th European Congress of Molecular Spectroscopy, Florencja, Włochy 2010.

[9] **A. Kos**, I. Czopek, M. Żądło, S. Maślanka, N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, W.W. Sułkowski, *The spectroscopic study of seasonal changes of properties humic acids extracted from bottom sediments*, 9th International Conference Humic Substances in Ecosystems, Karpacz, 2011.

[10] M. Żądło, **A. Kos**, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, M. Bartoszek, J. Polak, W.W. Sułkowski, *The spectroscopic study of humic substances extracted from sewage sludge from sewage treatment plant in Skoczów*, 9th International Conference Humic Substances in Ecosystems, Karpacz, 2011.

[11] I. Czopek, **A. Kos**, M. Żądło, S. Maślanka, A. Hałas, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Liposomes as carriers of anticancer drugs*, 3rd Congress of Contemporary Oncology, Poznań 2011.

[12] A. Hałas, I. Czopek, D. Pentak, **A. Kos**, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Liposomes application for transport vanadium complexes in antitumor therapy*, 3rd Congress of Contemporary Oncology, Poznań 2011.

[13] N. Młynarczyk, M. Bartoszek, A. Hałas, J. Polak, M. Żądło, **A. Kos**, I. Czopek, W.W. Sułkowski, *Forms of phosphorus in the soil profiles from drinking water reservoir*, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011.

[14] J. Polak, M. Bartoszek, M. Żądło, **A. Kos**, W.W. Sułkowski, *The IR study of humic acids extracted from sediment at Goczałkowice Dam Reservoir before and after flood*, 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Rumunia 2012.

[15] M. Żądło, **A. Kos**, I. Czopek, M. Bartoszek, J. Polak, W.W. Sułkowski, *The use of UV/Vis and EPR spectroscopy to study humic acids extracted from sewage sludge*, 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Rumunia 2012.

*[16] **A. Kos**, I. Czopek, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *Energy Transfer Processes from Yb^{3+} To Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}$ or Tm) in Heavy Metal Glasses*, International Conference on Rare Earth Materials: Advances in Synthesis, Studies and Applications, Wrocław 2013.

- *[17] **A. Kos**, I. Czopek, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *Energy Transfer from Yb^{3+} to Tm^{3+} Ions in Heavy Metal Glasses*, 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk 2013.
- *[18] J. Pisarska, **A. Kos**, W.A. Pisarski, *Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses doubly doped with Dy^{3+} – Tb^{3+} and Tb^{3+} – Eu^{3+} ions*, XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, Kraków - Biańska Tatrzńska 2013.
- *[19] M. Sołtys, **A. Kos**, J. Janek, L. Żur, W.A. Pisarski, J. Pisarska, *Energy transfer processes between rare earth ions and white light emission in inorganic glasses*, Proc. IEEE, 18th International Conference on Transparent Optical Network (ICTON 2016), Trento, Italy 2016.
- *[20] M. Sołtys, **A. Kos**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, *White luminescence in borate and phosphate glasses containing lead*, Proc. ECIO, 18th European Conference on Integrated Optics (ECIO 2016), Warszawa 2016.

Postery na konferencjach krajowych:

- [1] **A. Kos**, S. Maślanka, N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, I. Czopek, W.W. Sułkowski, *Zmiany ilościowe i jakościowe właściwości humusu ekstrahowanego z wody i osadów dennych Zbiornika Goczałkowice*, VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku”, Kraków 2010.
- [2] I. Czopek, D. Pentak, **A. Kos**, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Liposomy jako nośniki leków przeciwnowotworowych*, VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku”, Kraków 2010.
- [3] I. Czopek, D. Pentak, **A. Kos**, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Spektroskopowe oznaczanie cytostatyków wbudowanych w pęcherzyki liposomalne*, 53 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gliwice 2010.
- [4] I. Czopek, D. Pentak, **A. Kos**, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie liposomów w terapii wielolekowej*, 53 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gliwice 2010.
- [5] **A. Kos**, M. Żądło, M. Bartoszek, J. Polak, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii EPR w badaniu właściwości kwasów huminowych ekstrahowanych z osadów dennych Zbiornika Goczałkowice*, II Ogólnopolska Konferencja Studentów Biofizyki, Kraków 2011.

- [6] M. Żądło, **A. Kos**, M. Bartoszek, J. Polak, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii UV-VIS w badaniu substancji huminowych*, II Ogólnopolska Konferencja Studentów Biofizyki, Kraków 2011.
- [7] I. Czopek, **A. Kos**, M. Żądło, A. Hałas, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, *Spektroskopowe metody oznaczania leków cytostatycznych*, II Ogólnopolska Konferencja Studentów Biofizyki, Kraków 2011.
- [8] **A. Kos**, M. Żądło, M. Bartoszek, J. Polak, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, W.W. Sułkowski, *Badanie metodami spektroskopowymi właściwości kwasów fulwowych ekstrahowanych z wód Zbiornika Goczałkowice*, V Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń 2011.
- [9] M. Żądło, **A. Kos**, M. Bartoszek, J. Polak, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii UV/VIS w badaniu kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadu ściekowego*, V Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń 2011.
- [10] I. Czopek, **A. Kos**, M. Żądło, S. Maślanka, A. Hałas, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, A. Hartabus, A. Sułkowska, *Liposomy jako nośniki leków przeciwnowotworowych*, V Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń 2011.
- [11] **A. Kos**, I. Czopek, M. Żądło, W. W. Sułkowski, *Wpływ substancji huminowych na koagulację krwi i fibrynolizę*, IV Konwersatorium Chemii Medycznej, Lublin 2011.
- [12] **A. Kos**, I. Czopek, M. Żądło, W. W. Sułkowski, *Zastosowanie metod spektroskopowych do oznaczania vinorelbiny zamkniętej w pęcherzykach liposomalnych*, IV Konwersatorium Chemii Medycznej, Lublin 2011.
- [13] M. Żądło, I. Czopek, **A. Kos**, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie substancji huminowych w medycynie*, IV Konwersatorium Chemii Medycznej, Lublin 2011.
- [14] M. Żądło, I. Czopek, **A. Kos**, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie etopozyny w walce z chorobą nowotworową płuc*, IV Konwersatorium Chemii Medycznej, Lublin 2011.
- [15] I. Czopek, A. Sułkowska, **A. Kos**, M. Żądło, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie liposomów do enkapsulacji leków przeciwnowotworowych stosowanych w chemioterapii raka płuc*, IV Konwersatorium Chemii Medycznej, Lublin 2011.
- [16] **A. Kos**, M. Żądło, I. Czopek, D. Kwiecień, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii ^1H NMR do charakterystyki właściwości kwasów fulwowych*

ekstrahowanych z wód i osadów dennych zbiornika Goczalkowice, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011.

[17] **A. Kos**, M. Żądło, I. Czopek, D. Kwiecień, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii EPR do badania dojrzałości kwasów fulwowych ekstrahowanych z wód i osadów dennych zbiornika Goczalkowice, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011.*

[18] M. Żądło, **A. Kos**, I. Czopek, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii EPR i UV-Vis do oceny przebiegu humifikacji osadów w procesie oczyszczania ścieków, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011.*

[19] M. Żądło, **A. Kos**, I. Czopek, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii IR i ^1H NMR do charakterystyki właściwości kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadów ściekowych, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011.*

[20] I. Czopek, **A. Kos**, M. Żądło, A. Sułkowska, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii UV-Vis, ^1H -NMR do oznaczania cytostatyków zamkniętych w pęcherzykach liposomalnych, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011.*

[21] **A. Kos**, M. Żądło, I. Czopek, Ł. Adam, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie analizy elementarnej do badania właściwości kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadów dennych pobranych ze Zbiornika Goczalkowice, 55 Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok 2012.*

[22] M. Żądło, **A. Kos**, I. Czopek, Ł. Adam, W.W. Sułkowski, *Ocena wpływu obciążenia ścieków na przebieg procesu humifikacji w trakcie procesu oczyszczania ścieków, 55 Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok 2012.*

[23] I. Czopek, **A. Kos**, M. Żądło, Ł. Adam, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie liposomów do enkapsulacji leków przeciwnowotworowych stosowanych w chemioterapii raka płuc, 55 Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok 2012.*

***[24] A. Kos**, I. Czopek, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *Procesy transferu energii z Yb^{3+} do Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}$ lub Tm) w szklach na bazie metali ciężkich, VII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice 2013.*

[25] **A. Kos**, Ł. Adam, S. Maślanka, *Badanie zmian zawartości ilościowych kwasu mlekowego w serwatce w procesie fermentacji mlekowej, 56 Zjazd PTChem i SITPChem, Siedlce 2013.*

